

## セメント懸濁水の固液分離に関する基礎的研究

著者	柳橋 寛一
内容記述	この博士論文は内容の要約のみの公開（または一部非公開）になっています
発行年	2020
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2019
報告番号	12102甲第9468号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00160458">http://hdl.handle.net/2241/00160458</a>

# セメント懸濁水の固液分離に関する基礎的研究

2020年1月

柳橋 寛一

# セメント懸濁水の固液分離に関する基礎的研究

筑波大学大学院

生命環境科学研究科

国際地縁技術開発科学専攻

博士（農学）学位論文

柳橋 寛一

## 目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	懸濁物質の由来と除去技術の現状	2
1.2.1	泥水掘削工事	2
1.2.2	地盤改良工事および注入・止水工事	3
1.2.3	生コンクリート工場	5
1.3	研究の目的	6
1.4	本論文の構成	7
第2章	微粒子の凝集操作による除去特性への影響	9
2.1	微粒子の凝集分散制御の重要性に関する実例	9
2.2	有害物質を含む排水	9
2.2.1	焼却施設解体工事における除染排水処理	9
2.2.2	除染排水の発生工程	10
2.2.3	除染排水の性状	11
2.3	処理システムの概要	14
2.3.1	凝集沈殿処理	14
2.3.2	膜ろ過処理	15
2.3.3	促進酸化処理	15
2.4	有害物質の除去特性	15
2.4.1	実験方法	15
2.4.2	実験結果および考察	16
2.5	第2章のまとめ	19
第3章	セメント微粒子の界面特性	21
3.1	材料	22
3.1.1	極超微粒子セメント	22
3.1.2	高性能減水剤（分散剤）	24
3.1.3	セメント懸濁液の観察	25
3.2	セメント懸濁液の溶出試験	28
3.2.1	目的	28
3.2.2	試料の調製および測定方法	28
3.2.3	混練手順がセメント懸濁液に与える影響	29
3.2.4	測定結果	29

3.2.5	イオン強度.....	32
3.3	セメント微粒子間の相互作用.....	33
3.3.1	セメント微粒子のゼータ電位.....	33
3.3.2	モデル濁水の調製およびゼータ電位の測定.....	35
3.3.3	測定結果.....	37
3.4	第3章のまとめ.....	38
第4章	セメント微粒子の凝集.....	39
4.1	セメント懸濁水の凝集沈殿処理実験.....	39
4.2	材料.....	40
4.2.1	極超微細セメント.....	40
4.2.2	化学混和剤.....	41
4.2.3	凝集剤.....	41
4.3	セメント懸濁水の調製.....	43
4.4	凝集沈降実験.....	43
4.4.1	ジャーテスト試験.....	43
4.4.2	ゼータ電位の測定.....	45
4.5	結果および考察.....	46
4.5.1	セメント抽出液のイオン組成.....	46
4.5.2	ポリグルタミン酸凝集剤 (PGAF) による懸濁物質の除去特性.....	46
4.5.3	ゼータ電位.....	48
4.5.4	PGAF による凝集沈降特性に対するイオン強度の影響.....	50
4.5.5	攪拌強度の影響.....	52
4.5.6	セメント懸濁水に対する PGα21Ca の適用性の検討.....	54
4.6	第4章のまとめ.....	57
第5章	セメント微粒子のろ過.....	58
5.1	概要.....	58
5.1.1	セメント懸濁水の砂ろ過処理.....	58
5.1.2	輸送過程と沈着過程.....	59
5.2	豊浦砂とセメント微粒子間の相互作用.....	60
5.2.1	実験の目的.....	60
5.2.2	豊浦砂.....	60
5.2.3	ゼータ電位の測定方法.....	61
5.2.4	測定結果.....	61
5.3	カラム実験.....	62

5.3.1	実験の目的.....	62
5.3.2	実験方法.....	62
5.3.3	実験結果.....	63
5.4	考察 .....	65
5.5	第 5 章のまとめ.....	67
第 6 章	総括 .....	68
参考文献	.....	71

Appendix 1 微粒子間の相互作用

Appendix 2 コロイド輸送

謝辞

本研究に関する業績

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

ダム工事，トンネル工事，造成工事，橋梁工事，海洋工事などの土木工事では，切土，盛土，掘削，埋め立てなどの自然の改変に伴い，地表水や地下水，雨水等に粘土や砂が混入して濁水が発生する．さらに，基礎やコンクリート構造物の築造，土の安定処置，地盤改良などでは，構造物や固結材料としてのセメント，膨潤材料や孔壁保護材として使用されるベントナイトやポリマー，またそれら材料のレオロジー制御に使用される化学混和剤などの機能強化材料が使用される．このような建設工事に伴って発生する濁水は，工場や事業場の特定施設とは異なり水質汚濁防止法による直接的な規制がかからないものの（バッチャープラントを除く），都市部における下水道への排出については下水道の排出基準，そして河川，湖沼，海域などの公共用水域への排出については各水域における汚濁防止基準に準じ，適切に処理する必要がある．

昨今では，環境保全に対する意識の高まりとともに環境法令が整備，強化されつつあり，土壤汚染対策，埋設廃棄物対策，ダイオキシン類特別措置法に基づく焼却施設の解体工事など，人への健康被害のリスクを直接取り除く環境浄化対策も土木工事の範疇として実施されるようになってきた．そのため土木工事で一時的に求められる濁水処理であっても，SSやpHの管理のみならず，揮発性有機化合物や重金属類，農薬やダイオキシン類などの有害物質の除去のために高度な処理が必要とされることがある[1]．これらの有害物質はイオンとして溶解したり，微粒子として水中に浮遊懸濁していたり，共存する微粒子に付着していたりする．とくに，1 nm から 1  $\mu$ m の粒径画分に分類される微粒子はコロイド粒子と呼ばれ熱力学的に不安定である．例えば，溶媒のpHやイオン濃度が変化するとコロイド粒子間の相互作用力が変化し，凝集したり分散したりする．また，腐植物質に代表される高分子が共存していると，高分子による架橋作用による凝集や，微粒子表面に吸着した高分子同士の重なり合いによる反発力による分散が生じる．このように，濁水中にさまざまな共存物質が存在する系であるは，微粒子の凝集分散挙動が決定される要因が複雑に絡み合う．

実務における排水処理システムの設計段階では，標準的な設計例が示されている事例は限られているため，目標とする処理水質を達成できる経済的な濁水処理システムを過去の処理事例に基づいて構築する．ところが施工段階になると，目標とする処理水質を達成するための費用やエネルギーが当初の設計よりも多大になることがある．これは，処理に投入される費用やエネルギーが処理対象物質の種類や濃度によって一義的に決定されるものではなく，先に述べたとおり，共存する物質の性状や濃度によって微粒子の凝集分散挙動が変化して除去特性が左右されるためと考えられる．水処理における各単位処理操作（凝集，沈殿，ろ過，脱水）では，粒子間の相互作用が各操作の最適化に大きな影響を与える．合理的な処理システムを構築するには，除去対象物質と共存物質の相互作用を逐一紐解きながら除去

特性の変化を的確に把握し、システムの最適化を図っていくことが求められる。

土木工事における建築物の品質や性能向上，施工性の改善を目的とした技術開発は絶え間なく進められており，様々な材料が次々と開発され使用されている．それにより，工事で発生する濁水中の共存物質の種類や濃度も時代とともにめまぐるしく変化する．有害物質に関する法令が整備され，対象物質や基準が年々強化されている社会的背景を鑑みれば，様々な処理事例の蓄積とともに，微粒子間の相互作用を紐解き，適切な固液分離操作を提供するための知見を集め続けることは，処理システムの最適化を図る上で重要である．またこれらの取り組みは，技術の社会的実装に起因する環境負荷を未然に取り除くための一助になると考えられる．

## 1.2 懸濁物質の由来と除去技術の現状

ここでは，泥水掘削工事，地盤改良工事，注入および止水工事，生コンクリート工場といった場面で使用される土木材料や排出される濁水を取り上げながら，土木工事で発生する濁水に含まれる懸濁物質（微粒子）の由来と，その除去技術の現状について整理する．

### 1.2.1 泥水掘削工事

建設事業における杭基礎の造成・撤去やボーリング調査，また石油開発などにおいては，孔壁や坑井内部などを安定させるために，泥水が使用される．泥水には大きく水をベースとしたもの（water based mud）と油をベースにしたもの（oil based mud）の2種類があり，一般的に水をベースとした泥水が使用される．水とベントナイトの懸濁液を主体として，分散剤，ポリマー類，塩類，潤滑剤，界面活性剤，加重剤などの調泥剤を加え，主として以下の目的に応じて調製される[2]．

- ① 孔内およびビットからの掘りくずの除去や回収，ビットの正常化の維持．
- ② 削孔機器の冷却，潤滑性の保持．
- ③ 掘削中の地層流体（地下に存在する油，ガス，水など）の噴出抑制．
- ④ 泥壁による孔壁の崩壊防止（filtration 特性）．

これらの目的を達成するために必要な機能は，制御可能な比重や粘性，原地盤の崩壊や膨潤の抑制，温度に対する安定性などがあり，分散性，止水性，流動性，保水性，潤滑性といった指標で評価される．地盤掘削で使用されるベントナイト泥水は，懸濁分散性に優れているが，セメントなどの塩類が混入するとゲル化しやすい．そのため，リン酸塩やポリカルボン酸塩などの分散剤が添加される．ポリマーを主体とするポリマー泥水は，塩類の混入によるゲル化を抑えるように改良した泥水であり，CMC（カルボキシメチルセルロース）等の水溶性高分子にベントナイトを添加し，複合体を形成させたものなどがある．また，ベントナイトの付着による構造物の品質低下に対し，ポリアクリル酸重合体の高吸水性ポリマーの適用が検討されている[3]．



石油開発の分野では、泥岩層に存在するモンモリロナイト、イライト、クロライトなどの水和、膨潤、分散による坑井の崩壊や、杭径が拡大、閉塞、埋没することによる掘削障害が問題となる。粘土鉱物の水和膨潤に対して抑制効果のある塩類（KCl）を加えて孔壁を維持する方法がとられるが、同時に泥水の流動性を保つために親水基をもつ高分子で粘土粒子を保護する必要がある。代表的な保護ポリマーとして、先に述べた CMC に加え、でんぷんやアニオン系のセルロースポリマーが挙げられる。昨今では、油や合成油に塩類を乳化剤で分散させ、乳化被膜による半浸透膜効果により地層中への水分の侵入を防ぎ粘土鉱物の膨潤を抑制する IEM ( Inverted Emulsion Mud ) が使用されたり、海洋掘削における環境に配慮した規制や逸泥リスクに対応するために高機能水系泥水である HPWBM ( High Performance Water Based Mud ) といった特殊な泥水の開発がすすめられたりしている[4]。

一般的な廃泥水の性状は、弱アルカリ性下で、ベントナイトを主体とした無機物、有機ポリマー、分散剤、鉱油、界面活性剤などが、親水コロイドの性質を持ちながら安定分散している状態にあると考えられる。これらを凝集操作する場合には、無機塩で粒子間の電氣的反発力を低減させ、高分子凝集剤の架橋作用によって大きなフロックを形成させる方法が行われる[5]。微粒子や高分子凝集剤の荷電状態は pH に大きく依存することから、凝集操作における pH の管理が重要になると考えられる。昨今の話題として、リニア中央新幹線のシーールドトンネル工事で発生する自然由来の重金属を含む泥水に対し、砒素を鉄粉で吸着分離する技術が数多く検討されている。また、浚渫土砂に含まれる自然由来の砒素を除去するために、大規模施工のシステムが検討されている。有害物質で汚染された泥水を浄化し、再利用する技術について今後の発展が期待される[6-11]。

### 1.2.2 地盤改良工事および注入・止水工事

地盤中のある範囲を固結し、地盤を不透水性化または難透水性化することを目的として、薬液注入（chemical injection）やセメント注入（cement grouting）により、地表や孔内から目的とする範囲に薬液を圧力注入で浸透させ、固結する工法（薬液注入）がある。1960～1980年代から盛んにおこなわれ、注入材（グラウト）にはゲルタイムを持たせたケミカルグラウトが使用される。その中で、浸透性がよく、固結強度も高く、最も効率のよい材料としてアクリルアミド系のモノマーが使用されていたが、地下水中に混入し健康被害を生じる懸念から、現在では薬液注入材といえば水ガラス系のグラウトと認識されている。

昨今では、地震による液状化対策として、緊急対策や恒久対策に薬液注入工法が用いられることが多い。1964 年の新潟地震、1983 年の日本海中部地震、1995 年の兵庫県南部地震、2011 年の東日本大震災では、液状化による側方流動に伴う過大な地盤ひずみにより、地盤の変状や道路の湾曲、埋設管の隆起、また護岸移動による後背地盤の流動など、数多くの被災事例が報告されている[12-14]。港湾施設に目を向けると、臨海部に位置し空路における重要な結節点である空港地盤に対し、早急な液状化対策が求められている。近年では、性能照査による耐震性能に着目した合理的な液状化対策が可能となっており[15]、液状化対象地盤

のすべてを地盤改良するのではなく、対象施設の重要度や機能に応じて溶液型薬液注入工法による部分的な改良方法などが検討されている[16,17]. 工法で使用する薬液の分類を下に示す[18].

### (1) 非薬液型・懸濁型注入材

セメントを主体とした注入材であり、硬化後の強度は他の注入材に比べて非常に高く、硬化後の劣化も少ない。しかし懸濁型であるため、砂質土層に対して土粒子間隙への浸透が難しい。一方、岩盤の亀裂注入や礫間の大きな空隙で注入材が充填されやすい部分において、高い強度が必要とされる場合などには有効である。また、浸透性に優れた溶液型注入材を注入する前に、層境界や大きな空隙などを充填処理するための荒詰め注入材材して、セメントベントナイトが利用されることがある。

通常のセメント成分に対して粒径を微細化することで浸透性を高めた注入材もある（ブレン比表面積  $8,500 \sim 9,000 \text{ cm}^2/\text{g}$  程度）。セメントと同一の成分であり、恒久性が高く、他の水ガラス系注入材に比べ固結強度が高い。そのため強度が求められるダム基礎岩盤の処理などに使用されている。浸透性に優れてはいるものの、未固結地盤（砂質土）における水ガラス系注入材のように均一な浸透固結には至らない。また、硬化時間が長いので、地下水流が大きい地盤内では材料の逸走による強度低下などが想定される。

本研究で使用する極超微粒子セメントはこの分類に該当し、製品として市場にあるもののなかで、おそらく粒径が最も小さい（ $1.5 \mu\text{m}$ ）材料である。

### (2) 水ガラス系（懸濁型）

セメントなどに水ガラスを加え、硬化時間の短縮や調整を可能にした注入材である。セメントを使用し、かつ硬化時間が短いため砂質地盤には浸透しにくい、礫層などで大きな空隙があり地下水流の大きい地盤内では有効である。また、ホモゲル強度が比較的高いため、粘性土地盤に対して脈状注入により圧密強化を図ることもある。水ガラスの種類によっては、硬化後のアルカリ珪酸分（ $\text{SiO}_2$ ）の溶脱により固結物の劣化が生じるため注意が必要である。

懸濁型水ガラス系注入剤を含むトンネル工事排水の処理事例として、石灰や硫酸アルミニウムによる凝集処理が検討された事例がある。高 pH（11 以上）条件下であっても  $\text{CaCO}_3$  の析出などにより、良好な  $\text{SiO}_2$  除去性能が得られている。ただし処理後のカルシウムイオンの残留に対応する必要がある[19,20].

### (3) 水ガラス系（溶液型）

水ガラスを主成分とした溶液型注入材であり、反応材の組合せや反応材の使用方法により多くの種類がある。ゲルタイムについて、瞬結から数時間まで非常に広範囲に存在するため、地盤に対する注入形態や注入効果なども、使用する注入材によって大幅に異なる。懸濁

型と同じく、硬化後のアルカリ珪酸分の溶脱や、地下水流動による未固結分の流出により、地下水へ影響を与える可能性がある[21].

#### (4) 活性シリカ

活性シリカグラウトは、水ガラスの  $\text{Na}^+$  を  $\text{H}^+$  に置換することによって得られる純粋な活性シリカコロイドをベースに作られている。したがって、アルカリを含んでおらず、従来の水ガラスグラウトの劣化原因である固結物からのシリカ溶脱もほとんどなく、固化した地盤の経年劣化が防がれる。地盤改良によって地盤中の間隙水が純粋な活性シリカグラウトに置換され、モルタルのような大きな剛性は示さないが地震時に地盤が固体としてふるまい、液状化を防ぐ。

#### (5) 超微粒子系複合シリカ・特殊スラグ

超微粒子セメントに対して、シリカ粒子の微細化を更に高め（ブレーン比表面積  $14,000 \pm 500 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）、浸透性を高めた注入材である。その硬化物はセメント固結物と同じ珪酸石灰水和結晶であり、セメント硬化物と同程度の恒久性を示す。また、固結強度（28 日）は標準砂を用いたサンドゲルにおいて  $2 \sim 5 \text{ MPa}$  程度であり、従来の水ガラス系注入材に比べて非常に高い。このため、恒久性や高強度が要求される場合にも適用可能である。

### 1.2.3 生コンクリート工場

生コン工場では、生コンクリートを運んだ後のミキサー車を洗った洗浄水を固液分離した汚泥（コンクリートスラッジ）が発生する。コンクリートスラッジには、セメントや砂などが多く含まれ、固液分離後に脱水や乾燥の工程を経て管理型の産業廃棄物として処分される。近年では、処分場の容量ひっ迫や処分費の高騰などの問題が顕在化しており、環境保全や工場の費用負担軽減という観点から、その有効活用について議論が行われている[22–26].

スラッジの管理方法は工場によって異なる。洗車場に分級設備が導入され、スラッジと骨材などを分級してフィルタープレスで脱水し、脱水ケーキとして管理されている場合と、分級設備がなく、スラッジと骨材などが混ざった状態で工場敷地内に野積みされ、自然乾燥されている場合とに分かれる。セメントに含まれる六価クロムなどの有害物質の存在を考えると、後者はコンプライアンス上の懸念が残る管理方法である[27].

途上国において国土開発が進む都心部では、インフラ整備のために多くのコンクリートが使用され、製造工場や運搬車の洗浄水の排出による環境負荷について注目が集められている。国内においても、固液分離後の液相には多くの溶存態ケイ酸が含まれ[28]、副次的な環境影響物質の排出源として注意を向ける必要がある。

### 1.3 研究の目的

土木工事における泥水掘削工事，地盤改良工事，注入および止水工事，そして生コンクリート工場から排出される濁水について概観してきた．様々な材料が使用され，様々な外的条件下で排出されるなかで，有害物質やその他の項目として排水基準を満たす物質や，要監視項目のように直接的な排出の規制がかけられていない物質であっても，他の物質や有害物質と共存することで，有害物質の輸送担体や処理の阻害物質として思わぬ挙動を示すことが懸念される．

土木事業では，セメントが大量に使用される．その懸濁水の固液分離操作について物理化学的な観点から基礎的研究をおこなうことは，広く土木事業で遭遇する微粒子の処理について汎用性のある知見を提供できると考えられる．特に昨今では，セメントの微粒子化や化学混和剤の機能強化がすすみ，「人工的に分散させられたセメント懸濁水」としての排出が予想される．セメント微粒子はコロイド，化学混和剤は凝集を阻害しうる共存物質として捉えれば，コロイド界面の物理化学的側面に焦点を当てて研究を進めることで，固液分離に関する多くの知見が得られると考えられる．固液分離操作において，凝集沈殿処理はコスト競争力が高く，適用範囲からみて汎用性が広い強力な処理操作方法のひとつである．それゆえ，実務への適用において多くの技術的課題に対峙することを余儀なくされる技術でもある．濁水処理が行われる多くの現場では，凝集処理に加え，ろ過や脱水などが組み合わせられる．凝集現象が寄与するところは凝集操作だけではなく，ろ材の閉塞や固形物の運搬性といった他の処理操作に対しても影響を与える．つまり，凝集分散挙動の把握は，適用された処理システム全体に影響を与える点からも非常に重要な研究課題と言える．

凝集挙動を物理化学的な観点から検討する際には，溶液中のイオンの種類や濃度の把握が重要である．しかし，懸濁物質としてセメント微粒子を取り扱う場合には，セメントの種類や濃度，水との混合時間により，液中に溶出するイオン濃度が大きく変化するため，イオン強度が制御された実験が困難である．そのため，実際にセメント微粒子を使用し，イオン強度が制御された系で定量的な凝集沈殿実験が行われた例はない．

そこで本研究では，まずセメントから溶出されたイオンの組成を把握し，その結果をもとにイオン強度を制御したモデル濁水を調製する方法を確立する．つぎにモデル濁水のイオン強度を関数として，セメント粒子の帯電，凝集処理，ろ過について系統的な実験をおこなう．これにより，セメント微粒子を含む濁水処理について，物理化学的観点からの知見を提供することを目的とする．本研究の特徴は，イオン強度を定量的に把握できるように調製したモデル濁水の調製方法を開発し，各種実験を行っているところにある．

本論文では，第2章において凝集操作の適正化が処理システム全体へ与える影響を検討し，固液分離における凝集挙動の理解の重要性を示す．第3章では凝集挙動の決定要因のひとつである懸濁水中におけるセメント微粒子界面の物理化学的性質について検討する．そして，イオン強度を関数としたモデル濁水の調整方法を確立する．第4章では，第3章の結

果をもとに、天然有機系高分子凝集剤によるセメント懸濁水の凝集沈殿処理特性について、イオン強度を変化させたモデル濁水による凝集沈殿実験の結果から検討する。凝集沈殿操作後の上澄水の処理を想定し、第5章では砂ろ過処理によるセメント懸濁水の除去特性について、物理化学的な観点から検討する。

## 1.4 本論文の構成

本研究論文は、全6章から構成される。以下に各章の実施内容を示す。

### 第1章

土木工事における建築物の品質や性能向上、施工性の改善を目的とした技術開発は絶え間なく進められており、様々な化学物質が次々と開発され使用されている。それにより、工事で発生する濁水中の懸濁物質（除去対象物質）や共存物質の種類および濃度も、時代とともにめまぐるしく変化すると考えられる。様々な処理事例の蓄積とともに、微粒子間の相互作用を紐解き、適切な固液分離操作を提供するための知見を集め続けることは、処理システムの最適化を図る上で重要である。本章ではこの重要性に基づき、今後濁水処理が求められる可能性がある対象物を把握するために、泥水掘削や地盤改良工事で使用されている材料を挙げ、土木工事で発生する濁水に含まれる懸濁物質（微粒子）の由来と、その除去技術の現状について整理した。

### 第2章

焼却施設解体工事において、解体前に実施される焼却設備の洗浄過程（除染工程）によって発生した除染排水に対し、凝集沈殿、膜ろ過、促進酸化処理からなる水処理システムを適用し、当該システムの有害物質の除去特性について検討する。ここで固液分離の対象とする有害物質は、重金属類およびダイオキシン類である。これらの有害物質の除去において、共存物質の存在をふまえた凝集操作の適正化がシステム全体の処理性能を向上させる結果から、固液分離における凝集挙動の理解の重要性を示す。これにより共存物質（化学混和剤）で人工的に分散しているセメント微粒子の固液分離操作においても、物理化学的な観点から凝集のメカニズムを検討することが重要であることが認識される。

### 第3章

工事において膨大に使用されるセメントに焦点を当て、化学混和剤（高性能減水剤）で分散安定化したセメント微粒子の物性について、界面の物理化学的性質に着目して議論する。セメントペーストのような濃厚な系とは異なり、濁水処理におけるセメント懸濁水は希薄な系で分散した状態にあり、固液分離操作による除去特性を調べるには、固液界面における帯電メカニズムや微粒子間の相互作用力といった物理化学的な側面に焦点をあてることで

理解が進むと考えられる。そこでまず、セメントから溶出されたイオンの組成を把握し、その結果をもとにイオン強度を制御したモデル濁水を調製する方法を提案する。つぎに、このモデル濁水（極超微粒子セメントと高性能減水剤が共存する分散系）においてゼータ電位を測定し、イオン強度に対する粒子間の相互作用力について議論する。第4章における凝集沈殿処理、第5章における砂ろ過処理では、本章を基礎資料として議論を進める。

#### 第4章

セメント懸濁水の凝集沈殿処理として、イオン強度と分散剤、懸濁物質濃度が制御されたモデル濁水に対し系統的な凝集沈殿実験を実施する。凝集剤として天然有機高分子からなるポリグルタミン酸系凝集剤 (PGAF) を添加し、イオン強度と微粒子の帯電特性をもとに、物理化学的観点から除去特性を検討する。また、実務における管理手法について提案する。

#### 第5章

セメント懸濁水の砂ろ過処理として、イオン強度と分散剤、懸濁物質濃度が制御されたモデル濁水に対してカラム通液実験を実施し、イオン強度を関数とした微粒子とろ材（豊浦砂）の帯電特性や相互作用ポテンシャルをもとに、物理化学的観点に着目しながら除去特性を検討する。

#### 第6章

本研究を総括する。イオン強度を関数としたモデル濁水を使用し、系統的な実験をおこなうことにより、凝集沈殿や砂ろ過による固液分離操作について得られた物理化学的な知見をまとめる。

## 第2章 微粒子の凝集操作による除去特性への影響

### 2.1 微粒子の凝集分散制御の重要性に関する実例

土木工事で発生する濁水を高度処理する場合、微粒子の凝集分散挙動を適切に制御することにより、直接的または間接的に有害物質の除去特性を向上させることができる。本章では、焼却施設解体工事の現場から発生する有害物質を含む排水に対し、凝集沈殿処理、膜ろ過処理、促進酸化処理からなる水処理システムを適用し、当該処理システムの除去特性を検討する。処理システムの運転中に凝集剤の種類および添加量を変えた実験を行い、凝集操作の適正化が処理システム全体の除去性能に与える影響について考察する。そして共存物質の存在をふまえた固液分離における凝集挙動の理解の重要性を示す。

### 2.2 有害物質を含む排水

#### 2.2.1 焼却施設解体工事における除染排水処理

焼却施設解体工事では、解体前に焼却設備に付着した有害物質を取り除くために機器の洗浄（除染）が行われる。この工程において除染排水が発生する。除染排水には、各設備に付着していた灰やダイオキシン類（DXNs）、重金属類などの有害物質が含まれ、これらの有害物質はSSやコロイド粒子に吸着した懸濁態や、溶存態として水中に存在する。有害物質の除去では、溶存態を何らかの方法で析出させ、SSやコロイド粒子と一緒に凝集沈殿処理で除去する手法が効果的と考えられるが[1,2]。除去目標値が厳しく設定されている場合には、膜分離による固液分離操作、促進酸化法などの分解処理技術、活性炭による吸着処理などの高度処理が併用される。焼却灰に由来した水中DXNsに対し凝集沈殿処理が適用された事例については、田路[3]や野馬ら[4]による調査事例があり、最終処分場の浸出水処理施設における除去特性から、凝集沈殿処理による水中DXNsの高い除去効果が示されている[5]。水中DXNsに対する膜処理の適用については、田中ら[6]によって芳香族炭化水素の固液分配特性の類推からその有効性が指摘されており、西島[7]によりダイナミック膜ろ過システムの焼却施設解体工事への適用事例が示されている。水中DXNsに対する促進酸化処理については、最終処分場の浸出水処理施設における適用事例から、DXNsの溶存態やその他の難分解性有機化合物を分解する処理技術として有効性が示されている[8]。

厳しい処理基準を満たすためには、以上のようにいくつかの処理操作を組み合わせる有効な処理システムを構築する必要があるものの、焼却施設解体工事で発生する除染排水には未燃分の有機物、機器に付着する鉄分や油、灰分や土砂といった様々な粒子状物質などが混入し、濃度や水質が大きく変動する。そのため、統一された標準設計例を示すことは難しく、実務における計画段階では、過去の事例に基づきながら処理能力の安全率や事業コストの最適化を判断しているのが現状である。

## 2.2.2 除染排水の発生工程

図 2.1 に水処理システムを適用した旧焼却施設の概要図を示す。本工事における除染排水は、各設備の堆積物を回収したのちに（図 2.2）、設備に付着した有害物質等を高圧水で洗浄したものである（図 2.3）。この除染作業の過程で発生した排水は、地下浸透防止のために打設された底版コンクリートに沿って回収され、旧排水処理室内にある集水ピットに貯留される。その後、砂礫分が沈降したのちに上層の水を除染排水処理施設へポンプで送水し、処理システムで処理される。

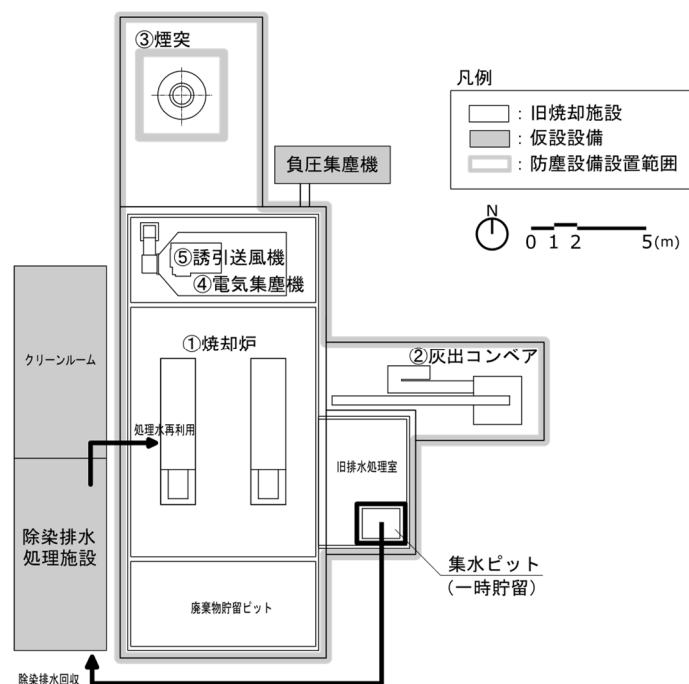


図 2.1 焼却施設の平面概要図

参考までに、除染対象設備に残留する灰中の DXNs の毒性等量の分析結果を表 2.1 に示す。測定方法は、特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物にかかる基準の検定方法（平成 4 年 7 月厚生省告示第 192 号）に基づいた。測定焼却炉および灰出コンベアではそれぞれ 2,300 pg-TEQ/g, 1,700 pg-TEQ/g, 電気集塵機では 46,000 pg-TEQ/g の値を示した。通常の焼却過程では、焼却炉に投入された廃棄物のうち、燃焼後の灰分と不燃物は灰出コンベアから排出され（焼却灰）、燃焼時に飛散した灰分や揮散した重金属類は、電気集塵機で排ガスとして捕集される（飛灰）。すなわち焼却炉や灰出コンベアの付着物や残留物は焼却灰主体であり、電気集塵機や誘引送風機、煙突の付着物は飛灰主体と考えられる。除染工程では、事前に設定された作業工程（例えば除染速度 35 m<sup>2</sup>/h [2]）に沿って高圧洗浄機（本事例では吐出能力 20 L/min）による洗浄がおこなわれる。したがって除染排水中の有害物質の種類



および濃度は、除染設備に付着している灰中の有害物質の濃度に依存すると考えられる。



図 2.2 堆積物の回収状況（除染前）



図 2.3 除染作業状況

表 2.1 設備内に残存する灰中の DXNs 濃度の最大値

対象設備	DXNs 濃度
焼却炉	2,300 pg-TEQ/g
灰出コンベア	1,700 pg-TEQ/g
煙突	31,000 pg-TEQ/g
電気集塵機	46,000 pg-TEQ/g
誘引送風機	11,000 pg-TEQ/g

### 2.2.3 除染排水の性状

除染期間中（表 2.2 運転時間 0～250 h）における，原水（図 2.8，A：原水）および処理水（図 2.8，D：促進酸化処理水）の性状を図 2.4～図 2.7 に示す．採水した水の SS はガラス繊維ろ紙（GS25，ADVANTEC）で吸引ろ過した後に 105℃の乾燥炉中で 2 時間乾燥させ，放冷後の質量を測定して得たものである．水温，pH，電気伝導率は，採水した水をポリ容器内に貯留し，測定器（W22XD，HORIBA）を浸漬して測定した．電気伝導率は温度係数を 2%/℃<sup>-1</sup> として 25℃における換算値とした．

原水の SS 濃度は，初期の 100 h までは 10～100 mg/L であったが，100 h を超えるあたりから 100～1000 mg/L へ上昇した．表 2.2 に示すように，運転初期における除染対象設備は主に焼却炉であり，150 h 以降の主な除染対象設備は電気集塵機であった．一般に，飛灰の粒径は焼却灰の粒径と比較して小さい（焼却灰の平均粒径：3 mm，飛灰の平均粒径：15～70 μm [9]）．そのため電気集塵機の除染が主となる 150 h 以降の排水では，回収時に懸濁物質が沈降せずに高い SS 濃度を示したと考えられる．一方，焼却炉の除染が主となる運転初期には，粒径の大きい焼却灰が集水ピットや原水調整槽で沈降し，SS 濃度が低く抑えられたと考えられる．

pH は運転期間を通じて 7 程度で原水・処理水ともにほぼ一定であり，除染対象の設備による変動は見られなかった．運転直後の電気伝導率は，原水および処理水ともに 0.1 S/m 未満の低い値を示していたが，運転期間中に最大で 0.91 S/m まで上昇した．付着物中に含まれる有害物質やその他のイオンが水中に溶け出し上昇したためと考えられる．また，処理水にも電気伝導率の上昇傾向が見られたことから，当該処理システムで除去されない多くの電解質が処理水の循環利用によって蓄積していったと考えられる．処理水の循環利用がさらに長期間となる場合には，凝集沈殿処理における共存イオンに起因する凝集阻害や，促進酸化処理における妨害物質の増加に起因する除去効果の低下に対し配慮が必要と考えられる．

表 2.2 除染工程表

除染箇所	除染排水処理設備 運転時間 (h)					
	0	50	100	150	200	250
①焼却炉			■	■		
②灰出コンベア						■
③煙突			■		■	■
④電気集塵機					■	■
⑤誘引送風機						■
既設建屋	■	■	■	■	■	■

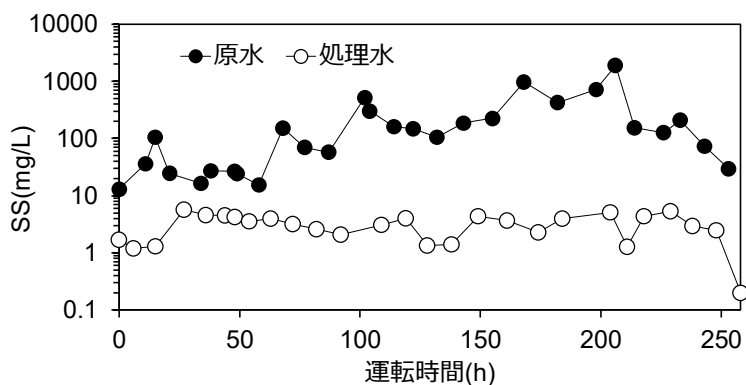


図 2.4 原水および処理水の SS の経時変化

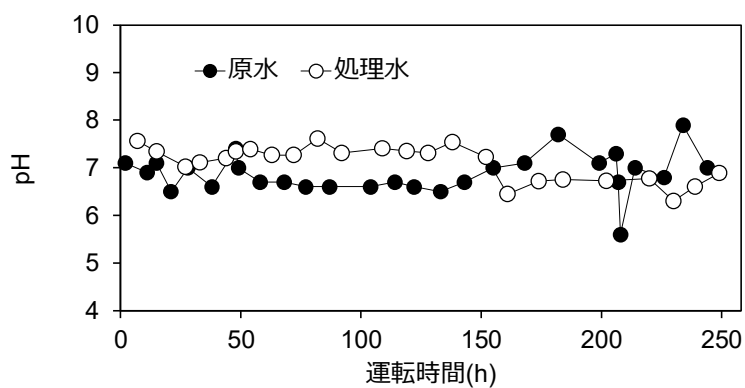


図 2.5 原水および処理水の pH の経時変化

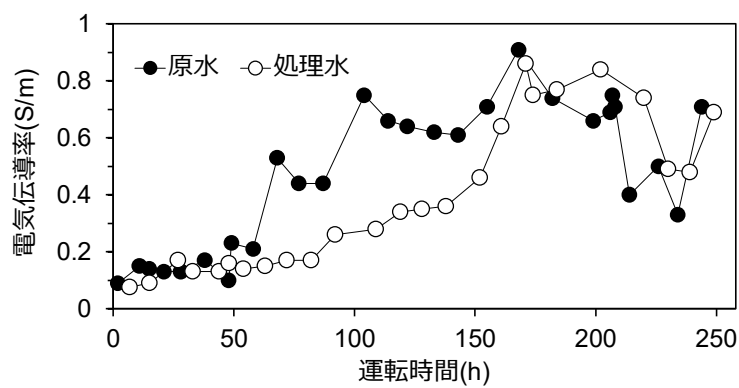


図 2.6 原水および処理水の電気伝導率の経時変化

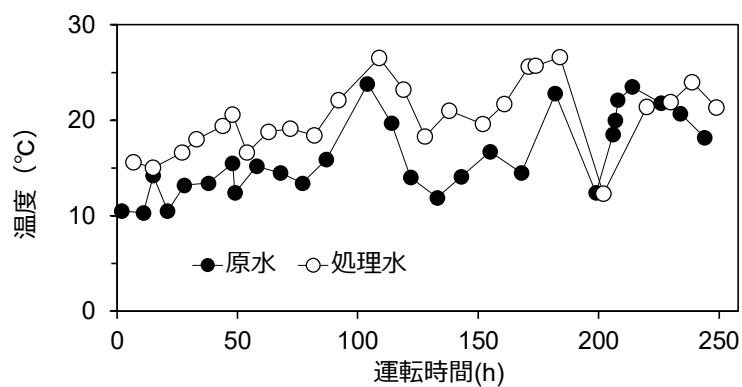


図 2.7 原水および処理水の温度の経時変化

## 2.3 処理システムの概要

処理システムは、「凝集沈殿処理→膜ろ過処理→促進酸化処理」で構成した。設備の仕様を表 2.3、処理フロー図を図 2.8 に示す。

表 2.3 処理システムの仕様

処理能力	2 m <sup>3</sup> /h
設備内容積※	12.5 m <sup>3</sup>
平均滞留時間	6.25 h
促進酸化処理設備の運転条件	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /UV 併用型, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 注入量 : 10 mg/L, O <sub>3</sub> 注入率 : 55 mg/L, UV 出力 : 500 W, 反応時間 : 30 min

※運転に要する最低限の水量

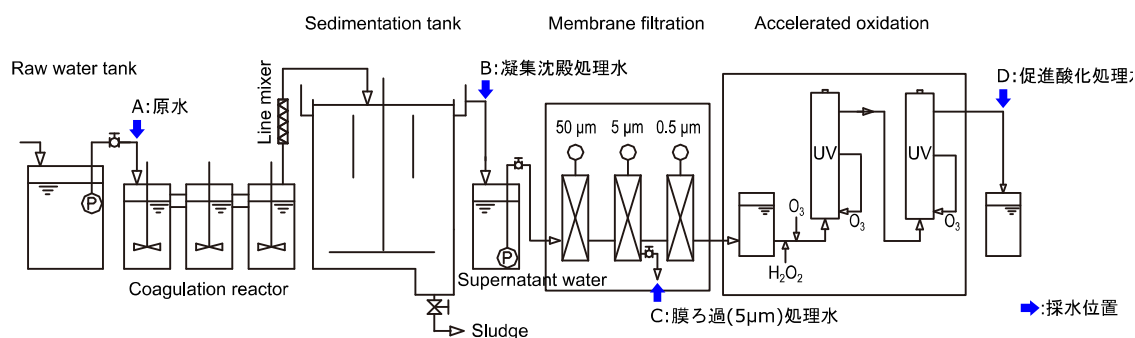


図 2.8 処理フロー図

### 2.3.1 凝集沈殿処理

旧排水処理室内の残留水の水质調査ですでに確認されていた重金属類（鉛、カドミウム、砒素、水銀、セレン）、および DXNs を除去対象物質として処理を実施した。まず、エマルジョン化した機械油と低濁度による凝集不良を防ぐために、活性白土（フロナイト）を添加した。つぎに、イオン態で存在する重金属類の捕集を目的として、pH 7～10 に調整したのちに液体キレート樹脂（UML8100A, ユニチカ）を添加し重金属類を選択吸着させた。これらの濁質成分に、無機凝集剤（第二塩化鉄、ポリ塩化アルミニウム）および高分子凝集剤（A103, 多木化学）を添加して大きなフロックを形成させ、沈降分離槽（シクナー）で沈降濃縮させて有害物質を除去した。液体キレートおよび無機凝集剤の反応時間はそれぞれ 10 分以上確保した。高分子凝集剤は、沈降分離槽へ送水する配管に接続したラインミキサーで添加し混合した。活性白土は定量フィーダー、その他の薬剤はダイヤフラムポンプで添加量を管理した。沈降分離槽の設計上の分離限界粒子径は 50 μm であった。

### 2.3.2 膜ろ過処理

沈降分離の上澄水に含まれるフロックを 50  $\mu\text{m}$  のフィルターで粗分離したのちに、5  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$  の孔径を有する精密ろ過膜 (MF 膜) を通水させて膜分離した。各モジュールは、使い捨てできる円筒状のカートリッジフィルター (膜エレメント) を円筒型の鋼製容器に複数基設置して構成されている。全量ろ過方式により一定流量でろ過するため、モジュール内の圧力が 0.3 MPa を越えた時点でカートリッジを随時交換した。

### 2.3.3 促進酸化処理

膜 (0.5  $\mu\text{m}$ ) を透過する溶存態の DXNs を酸化分解するために、促進酸化処理をおこなった。適用した処理方式 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  処理) は、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  法との比較において、高塩素有機化合物ほど分解率が高いことが報告されている[8]。しかし  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  処理は、経済的な設計条件の確立が困難などの理由により実証データが少ない。本システムでは、表 2.3 の運転条件で処理をおこなった。

## 2.4 有害物質の除去特性

### 2.4.1 実験方法

有害物質の除去特性に対する凝集操作の影響を調べるために、凝集剤の種類と添加量を変化させ (表 2.4 の Run1 および Run2)、各処理プロセス通過後の排水 (図 2.8 の A~D) を採取して有害物質の濃度を測定した。実験は電気集塵機の除染期間中に実施した。また、事前のビーカーテストでフロックの形成状況を目視で確認し、いずれのケースも良好であることを確認している。

採水位置は、原水 (図 2.8 の A)、凝集沈殿処理後の上澄水 (図 2.8 の B)、膜処理水 (図 2.8 の C)、促進酸化処理水 (図 2.8 の D) の 4 箇所である。膜処理水については、機器の都合上 0.5  $\mu\text{m}$  フィルターによる膜処理と促進酸化処理の間に採水位置を設定できなかったため、5  $\mu\text{m}$  のフィルター (D-PPPB, 3M) 透過後の水を膜処理水とした (以下、膜ろ過 (5  $\mu\text{m}$ ) 処理水と称す)。採水前には、原水および処理水の水質 (濁度、水温、pH、電気伝導率) が安定していることを確認した。測定項目は、DXNs、カドミウム、鉛、砒素、水銀、SS および pH である。Run1 において分析値が定量下限値未満となった重金属類については、以降の採水位置での濃度を測定していない。また Run2 においては、凝集操作の改善による膜処理と促進酸化処理への影響を検討するため、採水位置 C および D での DXNs 濃度を測定した。DXNs の分析は、工業用水・工業排水中のダイオキシン類の測定方法 (JIS K 0312) に基づき測定した。その他の項目は、工場排水試験方法 (JIS K 0102) に基づき測定した。

表 2.4 薬剤添加条件

使用薬剤	Run1	Run2
活性白土	2000 mg/L	2000 mg/L
重金属捕集剤	60 mg/L	180 mg/L
塩化第二鉄	280 mg/L	120 mg/L
ポリ塩化アルミニウム	0 mg/L	180 mg/L
高分子凝集剤	3 mg/L	3 mg/L

## 2.4.2 実験結果および考察

Run1 について、各位置（A～D）で採水したサンプルの重金属類の濃度を表 2.5 に示す。鉛を除くカドミウム、砒素、水銀は、凝集沈殿処理のみで定量下限値を下回った。鉛については、凝集沈殿処理＋膜ろ過（5 μm）処理により定量下限値未満まで除去された。原水中に含まれる鉛の濃度は、他の重金属類と比較して 1 オーダー高く、凝集沈殿処理で 97%が除去されても 0.01 mg/L より高い値となった。後段の膜ろ過で除去されていることを考慮すれば、イオン態ではなく、キレート剤に捕集された状態もしくは水酸化物として、水中に析出した状態にあると考えられる。しかし、無機凝集剤や高分子凝集剤によってフロックに取り込まれなかったことや、形成されたフロックが微小であったために、所定の時間内に沈降分離されずに上澄水に残留し検出されたと考えられる。

表 2.5 各採水位置における重金属類の濃度(Run1)

対象物質		採水位置			
		A	B	C	D
カドミウム	(mg/L)	0.041	<0.005	—	—
鉛	(mg/L)	0.75	0.02	<0.01	—
ひ素	(mg/L)	0.021	<0.005	—	—
水銀	(mg/L)	0.0021	<0.0005	—	—
SS	(mg/L)	978	18.5	6	3.9
濁度	( NTU )	850	20	16	16

Run1 および Run2 について、各位置（図 2.8 の A～D）で採水したサンプルの DXNs 濃度の測定結果を図 2.9 に示す。また、原水中の DXNs 濃度から各採水位置での DXNs 濃度を差し引いた値を原水中の DXNs 濃度で除して算出した除去率（2.1 式）の結果を図 2.10 に示す。

$$[\text{除去率}(\%)] = \frac{[\text{原水中の DXNs 濃度}] - [\text{各採水位置での DXNs 濃度}]}{[\text{原水中の DXNs 濃度}]} \times 100 \quad (2.1)$$

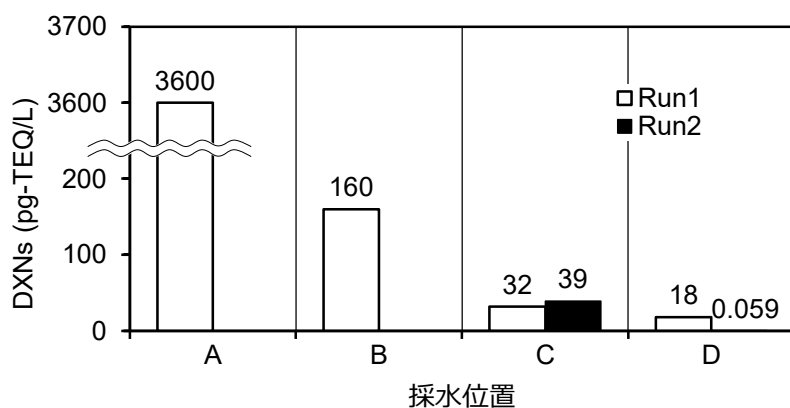


図 2.9 各採水位置における水中の DXNs 濃度の低下傾向

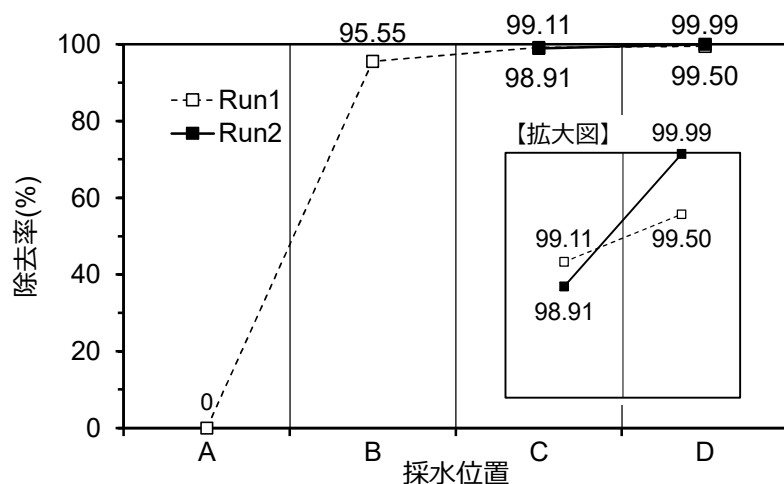


図 2.10 原水（採水位置 A）に対する DXNs の除去率

Run1 における DXNs は、凝集沈殿処理で 95.6%，凝集沈殿処理＋膜ろ過処理（5 $\mu$ m）で 99.1%，処理システム全体（凝集沈殿処理＋膜ろ過処理＋促進酸化処理）で 99.5%が除去されている．処理水の DXNs 濃度は 18 pg-TEQ/L であり，排水基準の 10 pg-TEQ/L まで低下させるには，処理システム全体で 99.7%の除去が必要である．つまり，さらに 4.1%（95.6% → 99.7%）の除去が必要である．

Run2 は，塩化第二鉄の使用量を減らしポリ塩化アルミニウム（PAC）を添加したケースである（表 2.4）．これは，塩化第二鉄で形成されるフロックの沈降性よりも，PAC の加水分解時に微粒子をフロックへ取り込む効果を期待したものである[10,11]．その結果，処理システム全体（採水位置 D）で 99.99%が除去され，濃度は 0.059 pg-TEQ/L まで低下した．

採水位置 C～D 間の除去率の変化を見ると（図 2.10 拡大図），Run1 よりも Run2 の除去率が向上している．Run1 の SS 濃度は，C：6.0 mg/L から D：3.9 mg/L へ低下したのに対し（表

2.5), 別途測定した Run2 の SS 濃度は, C : 4.7 mg/L から D : 0.2 mg/L へと大きく低下した. 促進酸化処理で生成されるヒドロキシラジカル [ $\cdot\text{OH}$ ] は, DXNs との反応速度が大きく選択性がないことを考慮すれば[12], Run2 における除去率向上の原因は, 1 つとして, 妨害物質が除去され促進酸化処理の分解能が向上したことが考えられる. また, 蓑毛ら[13]は, DXNs の分析過程の硫酸処理による分解の有無について検討し, 4 および 5 塩素化 PCDDs/PCDFs の一部の異性体が消失することを示している. 毒性等価係数 (TEF) が設定されている 29 の異性体については硫酸処理の影響がないことが確認されており, 毒性等量に算入されない DXNs の異性体が前駆物質として働いていた可能性も考えられる.

図 2.11 は, Run2 の採水位置 C における懸濁物質の粒度分布をレーザ回折式粒子径分布測定装置 (SALD-2100, SHIMADZU) で測定した結果である. 図より, 粒径は  $0.3\sim 4\mu\text{m}$  に分布している. 堤ら[5]は, 焼却炉スクラバ排水を対象とした凝集沈殿処理実験をおこない, 処理水の DXNs 濃度を  $0.1\mu\text{m}$  未満,  $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  以上の 3 つの粒径画分で測定した. その結果, 凝集操作により  $0.1\mu\text{m}$  未満に存在する DXNs が  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  または  $1\mu\text{m}$  の画分に多く取り込まれることを示している. 以上のことから, Run2 において除去性能が向上した原因のもう一つは,  $0.3\mu\text{m}$  未満の微粒子に吸着していた DXNs が凝集過程で  $0.3\mu\text{m}$  以上のフロックに取り込まれ, 膜処理 ( $0.5\mu\text{m}$ ) によって懸濁態の DXNs が除去されたと推定できる. 先に述べた毒性等量に算入されない DXNs の取り込みも同時に生じている可能性もあり, 促進酸化処理の性能に影響を与えるすべての異性体が, いずれの粒径画分に含まれるかの検討も今後必要と考えられる.

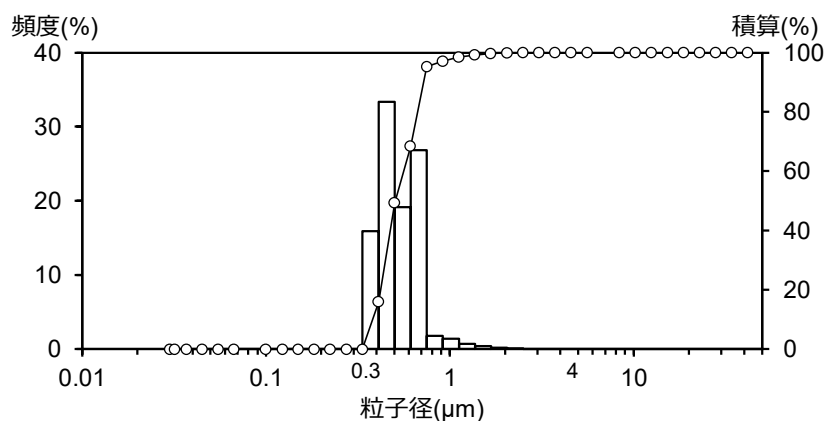


図 2.11 採水位置 C の水中に含まれる懸濁物質の粒子径分布 (Run2)

以上をまとめると, 凝集操作を適正化することにより, DXNs の輸送担体である微粒子を取り込んだ良好なフロックが形成され膜処理 ( $0.5\mu\text{m}$ ) によって分離される DXNs の量が多くなるメカニズムと, 後段では, 妨害物質が取り除かれた効果が相乗し促進酸化処理による分解能が向上するメカニズムが働き, DXNs の高い除去効果を得られることが示されたと考えられる.



## 2.5 第2章のまとめ

有害物質として重金属類やダイオキシン類（DXNs）を高濃度に含む汚染排水が排出される焼却施設解体工事において、凝集沈殿処理、膜ろ過処理、促進酸化処理で構成される水処理システムを適用した。当該処理システムにより有害物質の除去特性を検討し、以下の結果が得られた。

- 1) 除染排水中には重金属類（鉛、水銀、砒素、カドミウム）が高濃度に含まれていた。凝集沈殿処理と膜ろ過（5  $\mu\text{m}$ ）処理により、これらの重金属類を定量下限値未満まで除去できた。
- 2) 除染排水には DXNs が高濃度に含まれていた。この DXNs は凝集沈殿処理により 95.6%，凝集沈殿処理＋膜ろ過（5  $\mu\text{m}$ ）処理により 99.1%，処理システム全体（凝集沈殿処理＋膜ろ過処理＋促進酸化処理）で 99.5%まで除去できた（Run1）。
- 3) 性能の異なる凝集剤を使用することで、膜ろ過（0.5  $\mu\text{m}$ ）処理＋促進酸化処理においても DXNs の除去率が向上し、処理システム全体で 99.99%（環境基準値以下）まで除去できた（Run2）。
- 4) 今回の結果により、凝集操作を適切におこなうことにより、後段の処理操作（膜ろ過（0.5  $\mu\text{m}$ ）処理および促進酸化処理）において DXNs の除去効果を高められることが示された。

設計段階において合理的な処理システムを構築するには、排水の発生過程と原水の性状、処理システム全体での除去特性を踏まえた検討が必要である。特に、処理対象物質に対する共存物質の存在は、微粒子の凝集阻害やろ過処理における有害物質を吸着した微粒子の逸走を引き起こしたり、促進酸化処理における妨害物質として関与したりする可能性があり、水処理における微粒子の制御を難しくする。例えば DXNs に関しては、山田[14]らは、焼却灰の埋立地である最終処分場において、浸出水中に含まれる様々な微量有機成分の存在を明らかにしている。また大迫ら[15]は、高 pH 条件下で溶解しやすい溶溶性フミン物質の存在により、PCDDs と PCDFs の高塩素化物の溶解度が急激に増加することを指摘している。これらの例から、最終処分場の浸出水の有害物質を除去する場合において、共存物質が処理の障害となりうる事が十分推察される。同じ焼却灰由来である除染排水の処理についても、共存物質が除去対象物質に与える影響を考慮した上で、処理システムが構築されることが望ましい。しかしながら、各施設や各設備で除染排水の性状が大きく異なり、除去対象物質と共存物質の相互作用を逐一紐解くことは多大な時間を要するため、様々な処理事例に基づいて合理的な処理システムを検討する程度にとどまっている。様々な化学物質が生み出され、新たな有害物質に対する規制がかけられている状況を鑑みれば、継続的に実践データを蓄積し対処療法的に対応すると同時に、除去対象物質と共存物質の相互作用に関する

統一的な見解を明らかにしていくことが今後ますます重要になってくると考えられる。

本章においては、焼却施設解体工事における除染排水の処理について凝集分散挙動の把握の重要性に触れた。広く建設事業で発生する濁水に目を向けると、土砂に含まれる粘土やシルトといった微粒子が含まれることはもちろんのこと、膨大に使用されるコンクリートの洗浄水や養生水に大量のセメント粒子が含まれている。セメント濁水は、一般的に凝集しやすく高 pH による環境影響のみが強く懸念されるが、昨今ではコンクリートの機能性を高めるための様々な化学混和剤が含まれ、セメントの微粒子化が進んでいる。このような濁水では、先に述べた溶存性フミン物質のようなある種の共存物質による凝集阻害[16]の類推から、セメント微粒子が人工的に分散された状態で懸濁態として水中に残留する状況が考えられる。この状況に対処するためには、セメント微粒子の凝集分散挙動に着目し、適切な固液分離手法を確立していくことが重要だと考えられる。これらのことについて以降の章で触れていく。

### 第3章 セメント微粒子の界面特性

本章では、セメント微粒子と化学混和剤（高性能減水剤）の物性について議論する。

セメントは、石灰石を主原料とした無機質の接合剤であり、土木建築業においては、コンクリートの骨材を繋ぎとめる役割を担う重要な構造材料として多用されている。水と反応しやすく、セメントを構成する鉱物（ケイ酸やアルミン酸カルシウムなど）が水と結合し、コロイド状の水和物が析出し凝集することで硬化性を発揮し、強度を発現する。セメントと水との混合物であるセメントペーストは、適度な粘性によりコンクリート骨材の分散媒体としての流動性を発揮する。また、水和物による高アルカリの安定的付与は、鉄筋コンクリートにおいて防錆機能を果たす。このようなセメントの硬化メカニズムに関連する様々な機能は、コンクリートのような構造材料としての用途のみならず、軟弱地盤の改良材[1]や注入材[2]、構造物（トンネルや基礎）の補修材、さらには有害な重金属を不溶化する環境材料[3,4]としても利用されている。

コンクリート構造物の補修材、岩盤の空隙の充填剤、脆弱地盤の固化材などとして使用される極超微粒子セメントは、「Ultrafine Cement (UFC)」のなかで最も微細化されたグラウト材料として知られている。その粒径 ( $d_{50}$ ) は  $1.5\ \mu\text{m}$  と極めて小さく、普通ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement : OPC) のおよそ  $1/20 \sim 1/30$ 、微粒子セメント (Super-fine Cement : SFC) の半分の大きさである。したがって、通常のセメントよりも比表面積が大きく、水中で極めて高い凝集性を示す。そのまま使用すると注入孔の入口で閉塞して浸透性が得られないため、水中で微粒子が分散状態を保つために高性能減水剤のような分散剤が一般的に使用される。このような系に作用する微粒子間の相互作用力は、静電反発力、van der Waals 引力、立体斥力などが考えられ、コロイド工学的観点から非常に興味深い土木材料である。

これまで行われてきたセメント懸濁液に関する研究は、分散剤の使用による浸透性の評価や、固化後の強度に関する研究が中心である。ゆえに、物性評価については、濃厚なセメント懸濁液の粘性やブリーディング率、地盤注入後の固化物の圧縮強度といった工学的指標が用いられてきた[2,5]。一方、本研究のようにセメント懸濁水の適正処理を考慮する場合、希薄な系で微粒子の物性を評価する必要がある。このような分散状態にある微粒子に対しては、工学的な指標よりも固液界面における帯電メカニズムや微粒子間の相互作用力といった物理化学的な指標に焦点をあてることが重要と考えられる。物理化学的な観点から論じるには、微粒子が接している溶液のイオンの種類や濃度を把握する必要がある。しかし懸濁物質としてセメント微粒子を取り扱う場合、セメントの種類や濃度、そして水との混合時間によって、液中に溶出するイオンの種類や濃度（イオン強度）が大きく変化する。そのため、イオン強度が制御された系でセメント懸濁水の固液分離に関する定量的な実験が行われた例はない。

そこで本章では、まず、極超微粒子セメントから溶出されるイオン組成を把握する。そし

てこの結果をもとに、イオン強度を制御したセメント懸濁水のモデル濁水の調製方法を確立する。このモデル濁水は、第4章および第5章で固液分離操作（凝集沈殿，砂ろ過）に関する系統的な実験に使用される。次に、人工的に分散されたセメント微粒子のゼータ電位を測定し、その結果からセメント微粒子間の相互作用力について検討する。

## 3.1 材料

### 3.1.1 極超微粒子セメント

セメント微粒子として HNP-1500 (日鉄セメント株式会社, 2019 年 4 月現在) を使用した。

図 3.1 に粒度分布，表 3.1 に密度および粒径の値を示す。前述の通り，極超微粒子セメントは従来の微粒子セメントの半分の大きさであり，普通セメントよりも密度が小さい材料である。

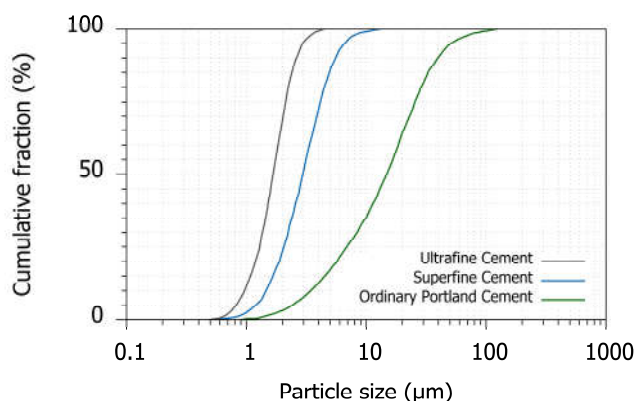


図 3.1 各種セメントの粒度分布；製造元情報[6]を基に再描画した。

表 3.1 各種セメントの密度および粒径[6]

	UFC	SFC	OPC
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.94	3.00	3.16
$d_{50}$ (μm)	1.67	2.95	14.8
$d_{95}$ (μm)	2.95	6.6	51.2

各種セメントの化学組成を表 3.2 に示す。極超微粒子セメントは，74～97wt%が高炉スラグで構成されており，一般的に高炉スラグが増えると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量が増加する。セメントクリンカーの一種である  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は，水と急激に反応しエトリンガイトを生成する。浸透性が求められる極超微粒子セメントにおいて急激な水和反応は都合がわるい。そこで， $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量を 5wt%以下にしたセメントクリンカーを 2～25wt%程度に抑え，水和反応を抑える石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) が 1～5wt%含まれた組成になっている[5]。高炉スラグは鉄鉱石から銑鉄を生成する際の副産物であり，平成 29 年度は約 22,800 千トン生産されたもののう

ち、約 74%がセメントに使用されている[7]。また、銑鉄から鋼を製造する過程で生成する転炉系製鋼スラグは約 10,900 千トン生産されており、様々な有効利用方法が検討されている重要な土木材料である[8,9]。

表 3.2 各種セメント組成の比較[2,10,11]

Materials	Chemical components					
	density (kg/m <sup>3</sup> )	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)
極超微粒子セメント[10] (Ultrafine Cement)	2940	32.1	15.0	0.9	44.9	5.6
超微粒子セメント[2] (Superfine Cement)	3000	31.1	11.7	1.7	48.2	4.7
高炉スラグセメント[11] (Portland Blast-Furnace Slag Cement)	3040	27.26	11.29	2.09	52.53	2.76
普通ポルトランドセメント[11] (Ordinary Portland Cement)	3160	22.52	4.92	3.26	64.74	1.50

図 3.2 に水中に投入されたセメント粒子の水和反応の初期段階の概念図を示す。セメントが水と反応すると水溶液中に様々なイオンが放出され、pH が急激に上昇する。溶出イオンが飽和に達するとバルク溶液中ではイオンの水酸化物が析出し、固体表面では水和物の膜が形成され始める。最終的に、水和反応の進行によって固体間の間隙が埋め尽くされ固化物が形成する。溶液中でのイオンの溶出や水和物の析出、セメント粒子表面における水和物の積層の時間変化については、固化メカニズム解明の観点から重要な課題となっている。一方、水処理や地盤環境中において輸送されるセメント微粒子の挙動を把握する際には、固化現象をとらえる時間軸よりもさらに短い時間軸において物理現象を理解する必要がある、様々な結果を内包した運動担体の帯電状況、すなわちセメント微粒子のゼータ電位を把握し、その挙動を予測することが重要である。

ゼータ電位は溶液中のイオン強度の違いにより変化すると考えられ、この場合、セメントの水和反応はイオン強度を変化させる要因として定量的な評価を妨げる可能性がある。したがって実験では、セメントと水との混合時間やセメント濃度を調整することにより、溶出するイオンの調整が必要になる。

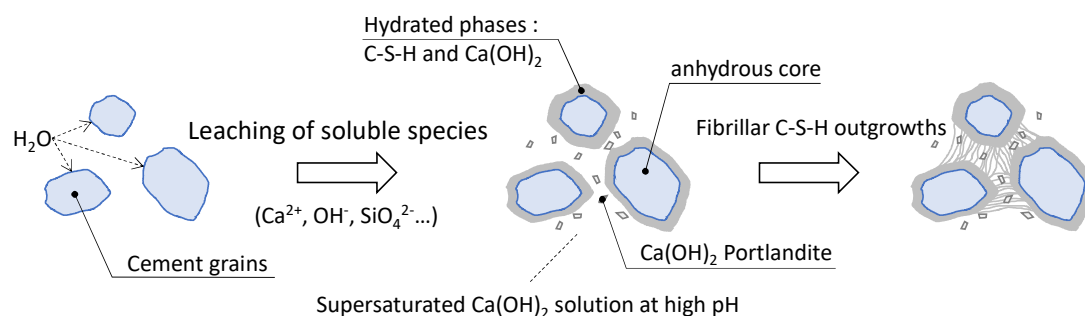


図 3.2 初期段階の水和反応の概念図[12]

### 3.1.2 高性能減水剤（分散剤）

セメントは疎水性であり，非常に高い凝集性を示す．これらを分散させる高分子として，従来はベンゼンスルホン酸系やリグニンからなる混和剤が使用されてきた．これらの材料の分散メカニズムは，粒子間の静電的な相互作用によるものと考えられている．しかし，微粒子セメントのように比表面積が大きい場合，静電的な反発力だけでは分散効果が十分ではないため，1980年代からポリカルボン酸系の化学混和剤が使用されるようになってきた．本研究では，極超微粒子セメント（UFC）を分散させるために，高性能減水剤（SP）としてVP-700（フローリック株式会社）を使用した．極超微粒子セメントの製造元では，HNP-1500を使用する際に所定の性能を満たすため，専用分散剤（ポリカルボン酸系AE型減水剤）の使用を求めている．しかし本研究では，凝集および凝集メカニズムに対する気泡混入の影響を最小限に抑えるために，非AE型のポリカルボン酸系減水剤を使用した．図3.3に推定される化学構造を示す．VP-700を炉乾燥したガラス繊維ろ紙（GF/A, Whatman）に適量を滴下し，24時間炉乾燥前後の質量から水分量を測定したところ，結果は87.84%であった．

ポリカルボン酸系高性能減水剤は，主鎖であるポリアクリル酸にポリエチレンオキシドの側鎖がついた楕形高分子系の分散剤である．分子構造を変えることで，分散性や保持性といった機能が制御される．水に溶けるとカルボキシル基の解離によってアニオン基が現れ，セメント粒子表面に吸着する．一方の側鎖部分は，端部にメチル基（疎水基）を有する親水性のポリエチレンオキシドが液相中に拡がり，粒子間の立体斥力を誘発する．[13,14]．セメントペースト中での形態については，高pH，高イオン強度条件下での高分子電解質の挙動に基づき，粒子表面への吸着形態がさまざま提案されている（図3.4）．また，ポリカルボン酸系高性能減水剤の粒子間斥力による相互作用メカニズムについても多くの研究がなされているが[13–16]，決定的な解明には至っていない．セメント微粒子の凝集分散を検討する際には，化学混和剤による粒子間相互作用が極めて重要であることは論を待たず，今後の知見の集積が期待される．

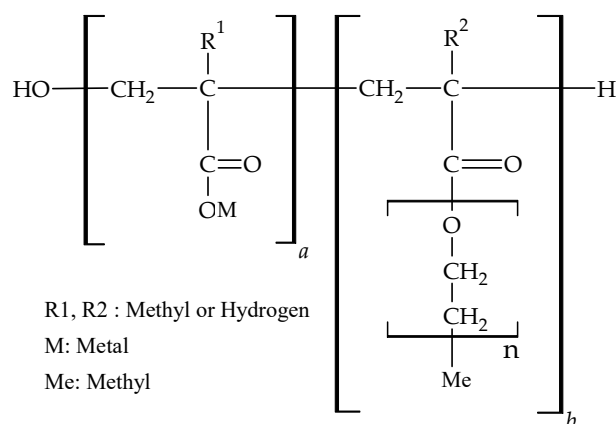


図 3.3 高性能減水剤（VP-700）の推定化学構造

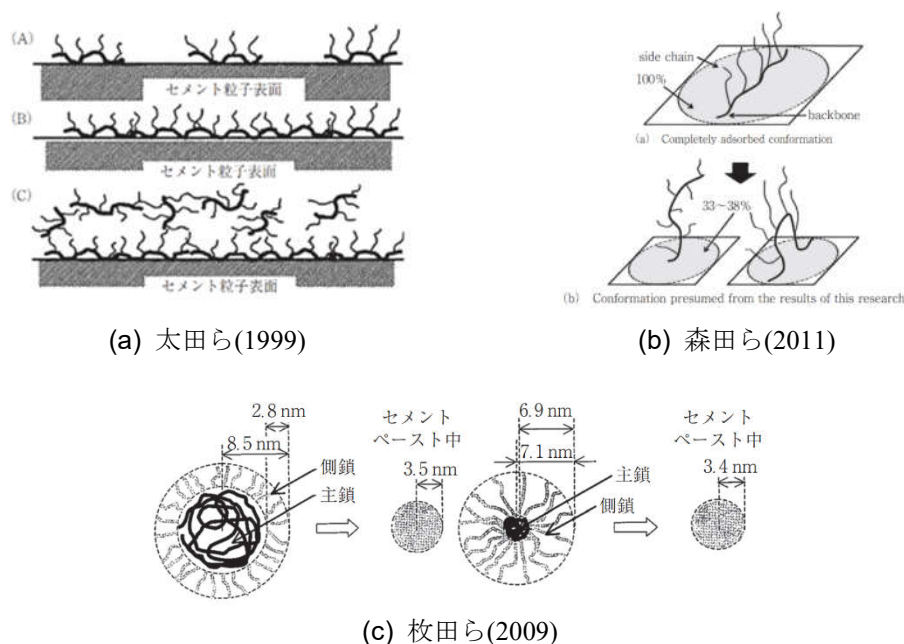


図 3.4 セメントペースト中でのポリカルボン酸系減水剤の形態

### 3.1.3 セメント懸濁液の観察

実験に先立ち、セメント懸濁液（セメント微粒子と高性能減水剤の混合水溶液）の観察をおこなった。図 3.5 は、濃度を 0.5 g/L に調整したセメント懸濁液の顕微鏡写真である。左が減水剤無し、右が減水剤有りである。減水剤有りの懸濁液については、極超微粒子セメント質量に対して 20wt%となる高性能減水剤をあらかじめ純水に溶解させておき、後から極超微粒子セメントを添加した。写真から減水剤の効果は明らかである。減水剤の添加量が通常使用される量よりもはるかに多いが、粒子の比表面積や減水剤の分子量、化学構造などによって性能が異なると考えられる。高性能減水剤の添加量を段階的（1～10wt%）に増やし、同様の顕微鏡観察をおこなったが、10wt%までの添加量では均一な分散液は得られなかった。そのため、本研究で調整するセメント懸濁液には 20wt%の減水剤を添加することにした。

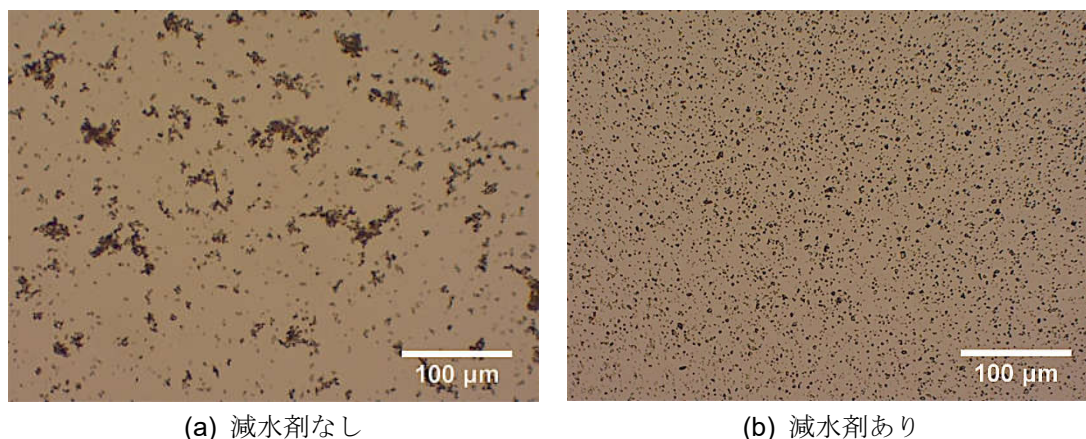
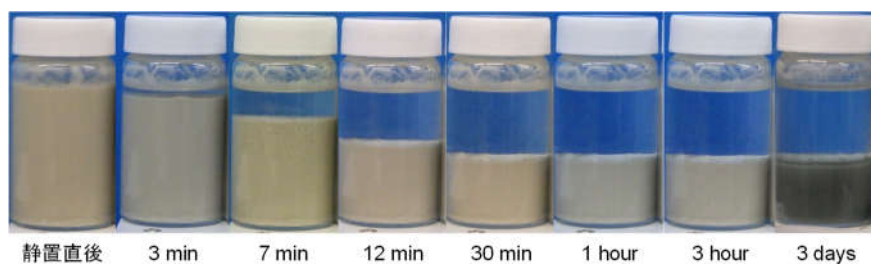


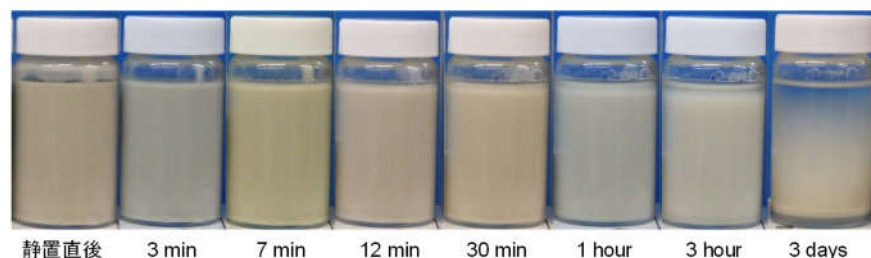
図 3.5 高性能減水剤（VP-700）によるセメント微粒子の分散効果



図 3.6 は、セメント懸濁液の沈降分離の様子を示したものである。先と同じく減水剤の有無について比較している。懸濁液の濃度を 10 g/L に調整したのちに、マイクロピペットで 10 mL を採取してサンプル瓶に移し、静置直後から沈降状況を観察した。減水剤なし(図 3.6a)の場合、静置直後から明瞭な界面を示しながら分離沈降し、30 分経過後には沈降がほぼ完了した。そして 3 日後には硬化が進んでいた。一方、減水剤有り(図 3.6b)の場合には、明瞭な沈降界面は見られず、時間の経過とともにサンプル瓶の底の堆積物に境界面が現れ、濃度勾配を有した浮遊層(遷移層)が形成された。3 日後には、堆積層と濃度勾配を有する浮遊物層に分かれ、堆積層については硬化が進んでいた。これらの沈降分離の様子は、Yang ら [17] の観察結果に類似していた。3 日経過後の堆積物を薬さじで触診したところ、減水剤なしの堆積物には薬さじが貫入し硬化物の採取が容易であったが、減水剤ありの堆積物については薬さじが貫入しづらく、硬さに違いが見られた。減水剤有りの堆積物は、減水剤による分散効果によってセメント粒子が密に堆積したと考えられる。



(a) 減水剤なし



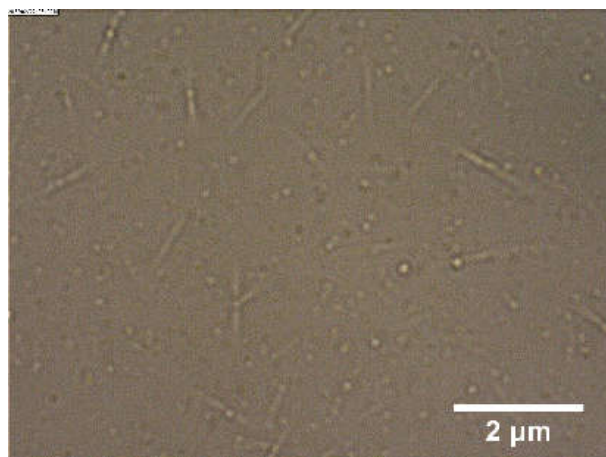
(b) 減水剤あり

図 3.6 高性能減水剤 (VP-700) によるセメント微粒子の分散効果

図 3.7 は、図 3.6b の減水剤ありの懸濁水について、水和物の生成状況を観察したものである。水との反応から 6 時間以上経過した懸濁水をマイクロスライドで吸引し、光学顕微鏡で観察したものを図 3.7a に示す。顕微鏡の検出限界に近い大きさであるが、セメント微粒子の上層で、粒状のものと繊維状の水和物がブラウン運動をしながら浮遊している様子が確認された。図 3.7b は、1 か月経過後に堆積物の表層に浮遊していた析出物をマイクロピペットで静かに採取し、10 mm 角のプラスチックキュベットに移したものである。これを光学顕微鏡で観察したものが図 3.7c である。粒状の析出物を絡めながら、針状もしくは繊



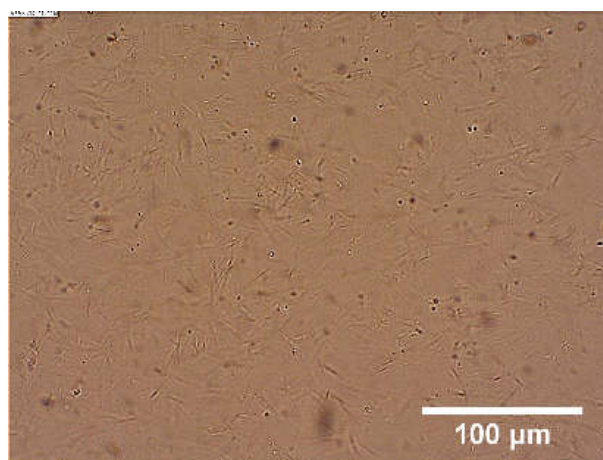
維状の析出物が観察され、1 か月前より巨大に成長している様子がうかがえる。本来の固結材料として使用するのであれば、これらの水和物がセメント粒子間で析出し、粒子間隙を埋め尽くしながら硬化していくと考えられるが、水セメント比が極めて高い ( $w/c=100$ ) 状況ではバルク水中に排出されたまま成長し、堆積物表層に浮遊したと考えられる。



(a) 6 時間経過後の顕微鏡写真



(b) 1 か月経過後の浮遊物



(c) 浮遊物の顕微鏡写真

図 3.7 セメント懸濁水中の析出物の様子

## 3.2 セメント懸濁液の溶出試験

### 3.2.1 目的

セメント懸濁水において、溶液中のイオン種はセメントの種類、イオン濃度は水とセメントの質量比や混合時間によりそれぞれ大きく変化する。セメント懸濁水の発生源を考慮すると、生コン工場における運搬車の洗車場汚泥や残滓、原位置プラントにおける混練機器の洗浄水などが想定される。したがってセメント懸濁水中のイオンの種類および濃度は、セメント粒子濃度に拠らず様々な値をとることが考えられる。ここでは、セメントの水和反応による溶液中へのイオンの溶出現象を調べるために、水セメント比 (w/c) および懸濁水の振とう時間を変化させ、セメント懸濁水中のイオンの種類および濃度を測定した。

### 3.2.2 試料の調製および測定方法

試料の調整および測定フローを図 3.8 に示す。所定の w/c において、純水にセメントを添加した直後に家庭用ミキサー (IHB-602-W, アイリスオーヤマ) で 1 分間高速攪拌した。攪拌後の懸濁水をポリプロピレンボトルに移し、ガラス棒で攪拌しながら 5 分間の超音波処理 (VS-D100 アズワン) をおこなった後、ボトルのキャップをよく締めてマルチシェーカー (MMS-2000, EYERA) に設置し、150 rpm で振とうした。所定の時間まで振とうさせたのちに上澄水を採取し、シリンジフィルター (0.45  $\mu\text{m}$ ) でろ過し、セメント抽出液を採取した。その後、電気伝導度 (EC) が 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  未満になるようにセメント抽出液を純水で希釈し、イオンクロマトグラフィー (Prominence HIP-SP, 島津) でイオン濃度を測定した。同時に、セメント抽出液の pH (LAQUAD-74, HORIBA) と導電率 EC (LAQUAtwin EC-33, HORIBA) を測定した。

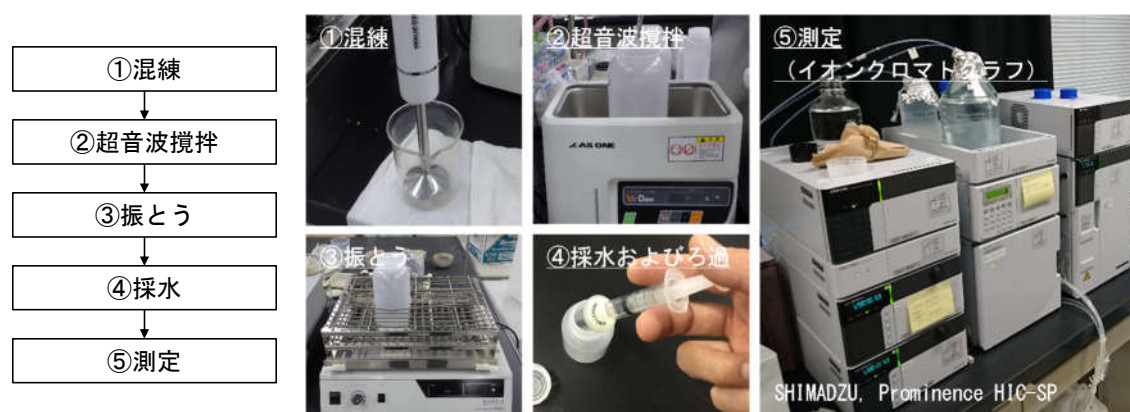


図 3.8 測定フロー図

### 3.2.3 混練手順がセメント懸濁液に与える影響

セメントペースト（サスペンション）の混練時間や手順は、ブリーディングや凝結現象に影響を与える。また、混和剤を添加する場合には、分散効果（流動性）に影響を与える。田澤ら[18]は、セメントの練混ぜ水を一括で投入する方法（シングルミキシング）と分割で投入する方法（ダブルミキシング）におけるブリーディング率を比較し、ダブルミキシングによってブリーディング率が減少することを示した。また吉岡ら[19]は、ケイ酸三カルシウム（ $3\text{CaO-SiO}_2$ ）の含有率とブリーディング率の関係を調べ、ケイ酸三カルシウムの混合割合が増加するにつれブリーディング率が減少することを示した。練混ぜ方法の違いにより粒子のゼータ電位に差が認められなかったことから、ブリーディング率の減少は静電的な引力とは異なるメカニズム、すなわち凝集構造の変化に起因すると結論付けている。実験においては、混練による影響をできる限り排除するように配慮する必要がある。

また、高性能減水剤の添加手順もセメント懸濁液の分散性に影響を及ぼすと考えられる。Bruere [20]は、リグニンスルホン酸カルシウム(calcium lignosulfonate)を遅延剤に使用し、練混ぜ水に遅延剤をあらかじめ添加した場合と、練混ぜ後に遅延剤を添加した場合の凝結時間を針貫入試験で比較した。その結果、後者の凝結時間が始発、終結ともに長くなることを示した。さらに遅延剤添加前の混練時間と凝結時間との関係を調べたところ、混練 4 分で凝結時間が最大となり、最大値に達するまでは混練時間 30 秒に対し凝結時間に 70%の差異を生じることを示した。リグニンスルホン酸カルシウムとポリカルボン酸系の減水剤では分散機構が異なると考えられるが、減水剤を加える手順に配慮する必要があると推察できる。本研究において高性能減水剤の添加方法は、セメントを加える前に、あらかじめ純水中に所定の濃度の減水剤を添加、分散させておく手順を踏んだ。

以上のように、練混ぜ方法の違いによるセメントペーストの性質の変化は非常に大きく、溶液中のイオン濃度（イオン強度）との因果関係が強いと考えられるため、実験ごとにセメント懸濁液の性状を均一化するためにはその調整手順を確立しておく必要がある。

### 3.2.4 測定結果

#### （１）振とう時間に対する EC および pH の変化

セメント抽出液の EC（図 3.9a）は、懸濁水中のセメント濃度（ $w/c$  の逆数）の増加とともに高い値を示し、振とう時間の経過とともに増大する傾向が見られた。 $w/c=100\sim 2000$  では、測定を終了した 24 時間後まで緩やかに上昇していく傾向が見られたが、 $w/c=10$  においては、360 分経過時の 9.6 mS/cm をピークに、急激な上昇と低下が見られた。360 分経過後に溶液中のイオンが析出し、セメント微粒子側に取り込まれ始めたと考えられる。通常、極超微粒子セメントは  $w/c=10$  未満の懸濁液で使用される。 $w/c$  がさらに低くなるとイオン濃度の飽和は早まるため、このピークは早い時間に出現すると考えられる。また、製品情報として初期凝結時間は 16 時間に設定されており、イオンの析出と固化に時間差が見られる。この間、セメント懸濁液は刻々と粘性を増大させていくと考えられる。

EC と同様に、セメント抽出液の pH (図 3.9b) も懸濁水中のセメント濃度 ( $w/c$  の逆数) とともに高い値を示し、振とう時間の経過とともに増大する傾向が見られた。  $w/c=10$  では、90 分から 360 分にかけての増加傾向が高くなった。水酸化物イオンの増加が、EC の低下に見られるイオンの析出に寄与したと考えられる。

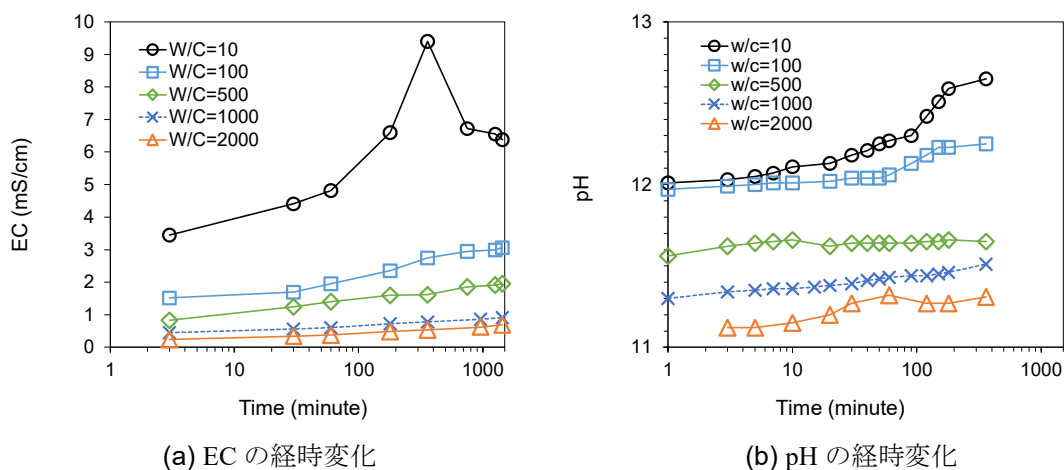
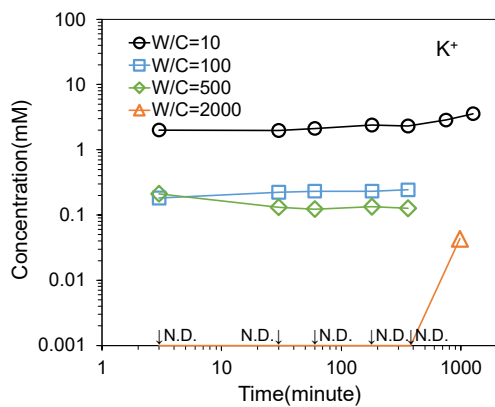


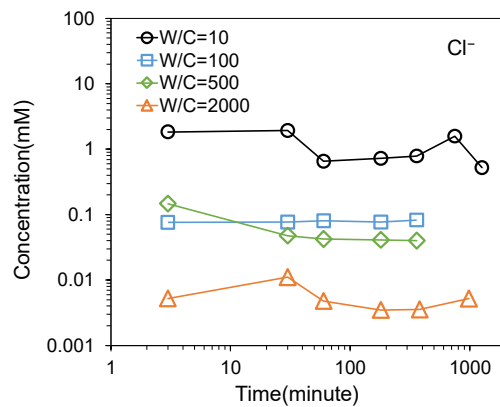
図 3.9 振とう時間に対する EC および pH の変化

## (2) 振とう時間に対す溶出イオン濃度の経時変化

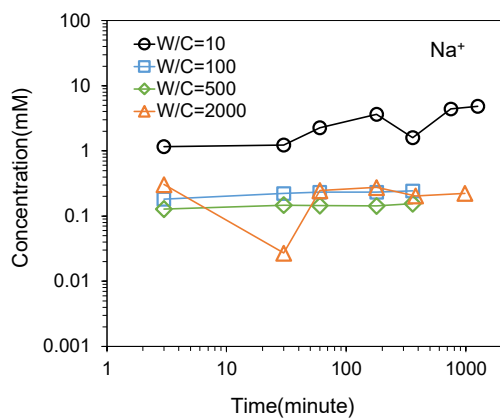
振とう時間に対して、セメントから溶出した懸濁液中のイオン濃度を測定した結果を図 3.10 に示す。測定したイオン種のうち、 $\text{Ca}^{2+}$  の濃度が最も高い値を示した。図中のイオン濃度は対数軸で示され視認が難しいが、 $w/c=10$  における  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度は 60 分から 360 分にかけて 3 倍に増大し ( $10.76 \text{ mM} \rightarrow 30.05 \text{ mM}$ )、360 分をピークに低下しはじめた。これは EC の測定結果と同じ傾向を示し、pH は 12 以上を示していた。この極大点において、 $\text{Ca}^{2+}$  は飽和に達し、 $\text{Ca(OH)}_2$  の析出量が増大し始めたと考えられる。また同時刻に  $\text{SO}_4^{2-}$  の急激な減少が見られた。水和反応において、 $\text{SO}_4^{2-}$  の反応は、二水石膏やエトリンガイトの生成との関連性が指摘されているが、極超微粒子セメントにおいてどのような水和物が生成されたかは、化学量論的な検討が必要である。



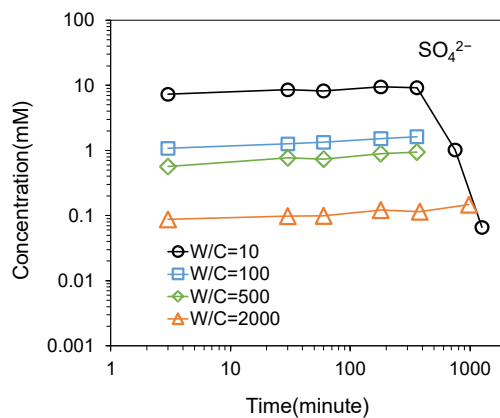
(a)  $K^+$ イオン濃度の経時変化



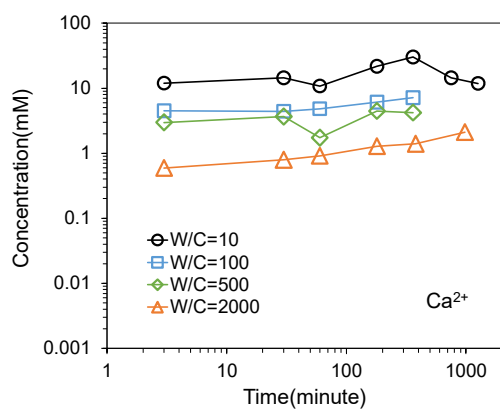
(d)  $Cl^-$ イオン濃度の経時変化



(b)  $Na^+$ イオン濃度の経時変化



(e)  $SO_4^{2-}$ イオン濃度の経時変化



(c)  $Ca^{2+}$ イオン濃度の経時変化

図 3.10 振とう時間に対する溶出イオンの濃度変化

### 3.2.5 イオン強度

イオン濃度の濃度および pH の結果から (3.1) 式を用いてイオン強度を算出した。

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} + 4m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{OH}^-} + 4m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{Cl}^-}) \quad (3.1)$$

後に述べるセメント懸濁水の粒子濃度の調整は、 $w/c=2000$  もしくは  $w/c=1000$  のセメント懸濁水で調製される。振とう 3 時間経過後に、これらの  $w/c$  における pH, EC, イオン強度が安定してくることや実験手順から総合的に勘案し、セメント懸濁水のイオン強度の調整を 3 時間経過後の抽出水で実施することにした。図 3.12b のとおり、3 時間経過後のセメント抽出水のイオン強度は、 $w/c=10, 100, 500, 2000$  でそれぞれ 3.9, 13.2, 24.0, 82.1 mM であった。

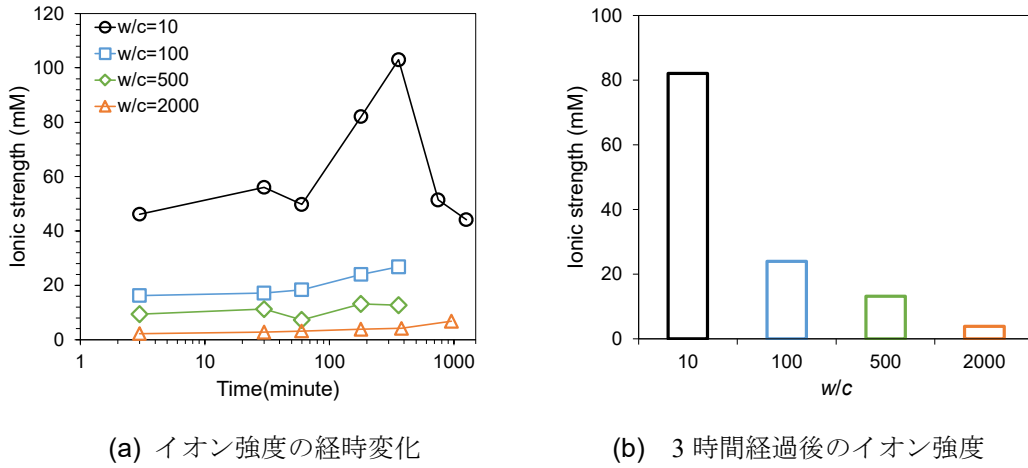


図 3.11 イオン強度の計算結果

### 3.3 セメント微粒子間の相互作用

#### 3.3.1 セメント微粒子のゼータ電位

電荷  $q$  を持った半径  $a$  の球粒子が溶液中に分散しているとする．外部電場  $E$  をかけると  $qE$  の力がはたらき，粒子は溶液中を動く（図 3.12）．

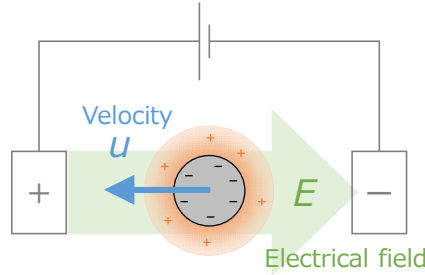


図 3.12 電気泳動の模式図

電気的な力と流体抵抗力が釣りあうと粒子は一定速度  $u$  で移動する．この時，粒子には粘性係数を  $\eta$  として  $6\pi a\eta u$  の粘性抵抗力がはたらく．したがって，力の釣り合いから電気泳動移動度  $\mu_m(\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s})$  が得られる．

$$\mu_m = \frac{u}{E} = \frac{q}{6\pi a\eta} \quad (3.2)$$

球表面の電位であるゼータ電位は，以下の式で与えられる．

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a} \quad (3.3)$$

ここで， $\epsilon_r$  は液体媒体の相対誘電率， $\epsilon_0$  は真空の誘電率である．式(3.2)および式(3.3)から，電気泳動移動度とゼータ電位の関係が以下の式で表される（Hückel の式）．

$$\mu_m = \frac{u}{E} = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{3\eta} \quad (3.4)$$

ところで，拡散電気二重層（微粒子周囲に存在するイオンが熱運動による拡散力とクーロン力による粒子表面間の引力が釣りあう粒子表面からの距離）の厚さを示すデバイ長さ： $1/\kappa$ （Debye-Hückel パラメータ： $\kappa$  の逆数，図 3.13 参照）は，式(3.5)の逆数であらわすことができる．

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I_c}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}} \quad (3.5)$$

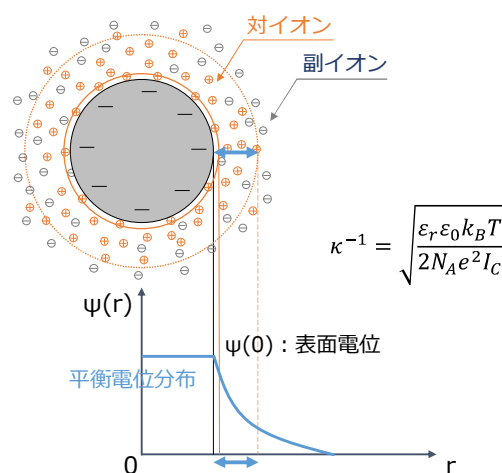


図 3.13 微粒子間の相互作用力の概要図

Hückel の式は，外部電場が点電荷に作用したときの力のつり合いから導出され，粒子半径が小さく拡散電気二重層が厚い場合，すなわち  $\kappa a \ll 1$  で適用される式である．一方，粒子半径が大きく電気二重層が薄い場合，すなわち  $\kappa a \gg 1$  の場合には，粒子表面近傍で電場が大きく変化する（すべり面が粒子近傍に形成される）ため，Hückel の式をそのまま適用できない．この場合，以下のように粒子座標系から遠く離れた溶液の電気浸透問題として捉える．

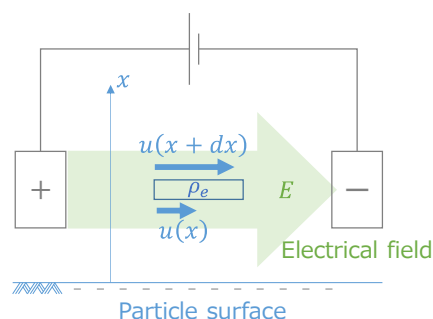


図 3.14 電気泳動の模式図 ( $\kappa a \gg 1$ )

帯電した粒子表面（平板状）において表面に拡散電気二重層が形成され，表面から鉛直方向へ距離  $x$ （十分遠い距離）離れた溶液塊が電荷密度  $\rho_e$  を持つとする（図 3.15）．水平方向に電場  $E$  をかけると実際には粒子が速度  $u$  で動くが，粒子表面の流速を 0，溶液塊の速度を  $-u$  として考えると，粘性係数  $\eta$  をもつ液体中では溶液塊の  $x$  方向の速度分布が形成され，粘性力と静電力がつりあいの式が(3.6)式のように表現される．

$$\eta \frac{d^2 u}{dx^2} + \rho_e E = 0 \quad (3.6)$$

電荷密度  $\rho_e$  と電位  $\psi$  の関係は，以下の Poisson 方程式により与えられる．



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.7)$$

式(3.6)および式(3.7)より,

$$\eta \frac{d^2u}{dx^2} = \varepsilon_r \varepsilon_0 E \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (3.8)$$

が得られる.

式(3.8)を積分すると,

$$\eta \frac{du}{dx} = \varepsilon_r \varepsilon_0 E \frac{d\psi}{dx} + C_1 \quad (3.9)$$

となり,  $x \rightarrow \infty$  において  $du/dx \rightarrow 0$  かつ  $d\psi/dx \rightarrow 0$  を考慮すると,  $C_1 = 0$  となる. さらに  $x \rightarrow \infty$  において  $u_\infty \rightarrow -u$  かつ  $\psi_\infty \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 0$  において  $u_0 \rightarrow 0$  かつ  $\psi_0 \rightarrow \zeta$  と考えると,

$$\eta \int_{-u}^0 du = \varepsilon_r \varepsilon_0 E \int_0^\zeta d\psi \quad (3.10)$$

となり,

$$\eta u = \varepsilon_r \varepsilon_0 E \zeta \quad (3.11)$$

が得られる.

以上から, 粒径が大きく電気二重層が薄い場合の電気泳動移動度とゼータ電位の関係が, 以下の Helmholtz-Smoluchowski(HS)式から求めることができる.

$$\mu_m = \frac{u}{E} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta} \zeta \quad (3.12)$$

本研究におけるセメント微粒子は, 粒子径が 1.5  $\mu\text{m}$  である. 一方, 上記で調整したイオン強度の範囲 (9~82.1 mM) においてデバイ長さを求めると, 約 1~5 nm であり,  $a\kappa$  は十分大きい. したがって, 電気泳動移動度の測定から(3.12)式を用いてゼータ電位を求めることができる.

### 3.3.2 モデル濁水の調製およびゼータ電位の測定

セメント微粒子の濃度を制御するためのセメント懸濁液, イオン強度を制御するためのセメント抽出液の 2 液を準備し, 任意の割合で混合することにより, イオン強度を制御したセメント懸濁水 (モデル濁水) の調製方法を確立した (図 3.15). 懸濁液, 抽出液, モデル濁水の調製にあたっては, 先に述べた通り混練手順が大きく影響することが考えられることから, 以下の確定した作業手順が重要となる. セメント微粒子のゼータ電位の測定にはこのモデル濁水を使用した.

### (1) セメント抽出液の調製

純水にセメントを添加した直後に家庭用ミキサー (IHB-602-W, アイリスオーヤマ) で 1 分間高速攪拌した。攪拌後の懸濁水をポリプロピレンボトルに移し、ガラス棒で攪拌しながら 5 分間の超音波処理 (VS-D100, アズワン) をおこなった後に、ボトルのキャップをよく締めてマルチシェーカー (MMS-2000, EYERA) に設置し、150 rpm で振とうした。3 時間振とうさせたのちに上澄み水を採取し、シリンジフィルター ( $0.45\ \mu\text{m}$ ) でろ過しセメント抽出液を採取した。

### (2) セメント懸濁液の調製

あらかじめ純水に所定の高性能減水剤を溶解させた。そこへ、所定の質量の極超微粒子セメントを 1 L の純水 (減水剤入り) に加え、家庭用ミキサーで 1 分間攪拌混合したのちに、懸濁液をポリプロピレンボトルに移した。ガラス棒を使用して混合しながら 5 分間超音波処理したのちにボトルをマルチシェーカーに設置し、150 rpm で 3 時間攪拌振とうした。純水はすべて蒸留水を使用した (WA570, ヤマト科学株式会社)。

### (3) セメント懸濁水の調製

イオン強度を様々に変化させたセメント抽出液 9 mL にセメント懸濁液 1 mL を加え、超音波で 5 分間分散させたのちに Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical) を使用し、電気泳動移動度:  $\mu_m$  を求めた。ゼータ電位:  $\zeta$  の計算には(3.6)式であらわされる Smoluchowski の式を使用した。

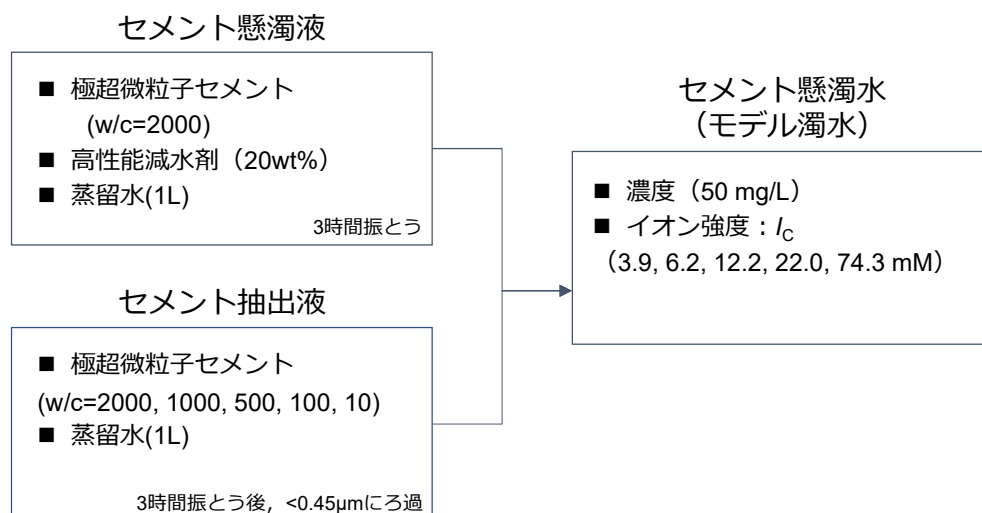


図 3.15 モデル濁水の調製方法

### 3.3.3 測定結果

極超微粒子セメント (UFC) と高性能減水剤 (SP) を添加した極超微粒子セメント (UFC with SP) のゼータ電位の測定結果を図 3.16 示す。

UFC のゼータ電位は、測定したイオン強度内において  $-10.5 \sim +5.7 \text{ mV}$  の低い電位を示した。イオン強度が増加するとゼータ電位は低下していく傾向にあり、 $I_c = 22 \text{ mM}$  付近で負から正に電位が変化した。ゼータ電位が低下した原因として、溶媒中のイオン強度の増加によりセメント微粒子近傍の拡散電気二重層が圧縮され、すべり面の電位が低下したと考えられる。また、荷電の反転がみられることから、セメント微粒子表面における対イオン (カルシウムイオン) がすべり面内へ取り込まれた可能性もある。これら 2 つの現象がイオン強度の増大とともに同時に進行していったものと考えられる。

UFC with SP のゼータ電位は、UFC のゼータ電位よりもわずかに大きい負の値を示し ( $12.7 \sim -2.8 \text{ mV}$ )、イオン強度の増大とともに電位が低下していく傾向が見られた。高性能減水剤によりゼータ電位が低下した要因として、カルボキシル基の存在による負電荷の増大が考えられる。また一般的に、高分子が微粒子表面に吸着すると微粒子の流体半径が大きくなる、あるいはすべり面が粒子から離れた位置にシフトする。そのため、電気泳動移動度が低下し、ゼータ電位の絶対値が低下したと考えられる。高イオン強度下において、イオン強度の増大とともに荷電の反転が見られなかったことから、高性能減水剤の影響により、すべり面内外での対イオンの分布が UFC とは異なっていたことが考えられる。

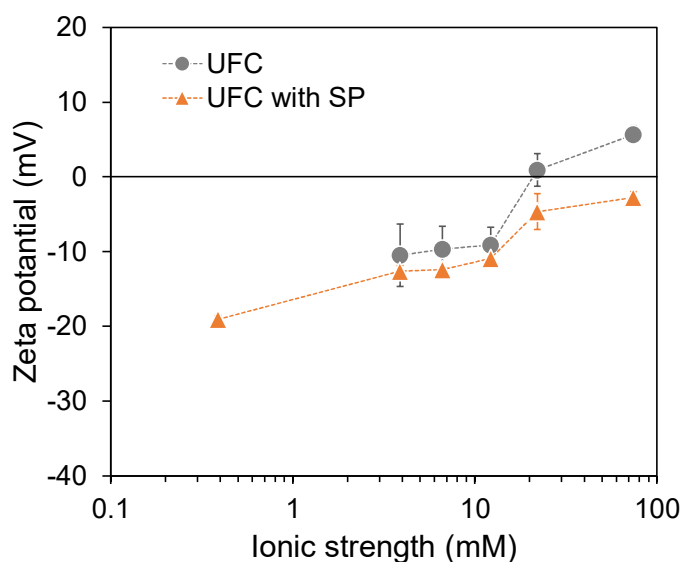


図 3.16 ゼータ電位の測定結果

### 3.4 第3章のまとめ

本章では、セメント微粒子と化学混和剤の物性について、特に界面の電氣的性質に着目した検討をおこなった。はじめに、セメント微粒子から溶出するイオンの種類および濃度を明らかにし、イオン強度を変化させたセメント懸濁水のモデル濁水の調製方法を確立した。つぎに、極超微粒子セメントと分散剤が共存する分散系において、ゼータ電位を測定し、粒子間の相互作用力について議論した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 高性能減水剤を加えた極超微粒子セメントの顕微鏡観察により、本研究で使用する減水剤溶液は、セメントの質量に対して 20wt%加えることで均一に分散したセメント懸濁液が得られた。
- 2) セメントから溶出するイオンは、振とう時間の経過とともに増大する傾向が見られた。 $w/c=100\sim2000$  では、測定を終了した 24 時間後まで緩やかに上昇していく傾向が見られたが、 $w/c=10$  においては、360 分経過時の  $9.6\text{ mS/cm}$  をピークに、急激な上昇と低下が見られた。
- 3) 異なるイオン強度でセメント微粒子のゼータ電位を測定し、粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを検討した結果、本実験におけるイオン強度の範囲 ( $I_c=3.9\sim74.3\text{ mM}$ ) では、静電相互作用によるエネルギー障壁は確認されなかった。顕微鏡観察で確認された分散性は、高性能減水剤による立体斥力によるものと考えられる。

本章で調製したセメント懸濁水は静電反発力を有せず、減水剤の立体斥力によるエネルギー障壁のみがセメント微粒子の分散に寄与していた。したがって固液分離操作を行う際に凝集剤に求められる効果は、荷電の正負によらず物理的な作用の大きい凝集剤を選択することが有効であると考えられる。次章で取り扱うポリグルタミン酸系の凝集剤は、帯電状況が不明であったが、ポリグルタミン酸がカルシウムイオンを介して濁質を物理的に絡めとる特徴を有することから、セメント懸濁水の処理への適用が期待された。次章において凝集沈殿処理実験の結果を示し、イオン強度の変化に対する凝集剤の除去特性について議論する。

## 第4章 セメント微粒子の凝集

### 4.1 セメント懸濁水の凝集沈殿処理実験

工事中に発生する排水には、粘土、砂、セメントが含まれている。特に、コンクリート構造物の築造またはグラウト注入中によって発生する排水には、セメント微粒子と化学物質の混合物から生じる浮遊物質が含まれている。このような排水には、懸濁するセメント粒子に加え、セメントの水和に起因するさまざまなイオンが溶解し、高い pH を示すと考えられる。セメント粒子同士は水中で強く凝集する傾向にあり、セメントペーストやセメント懸濁液は低い流動性を示す。その流動性は、セメントの種類や濃度、粒度分布、水和反応の影響などによって大きな影響を受ける[40-42]。流動性の低下は施工性や品質を低下させることから、その原因であるセメント粒子同士の凝集を妨げるために、セメント懸濁液に化学混和剤のような高分子分散剤が添加され、所定の時間分散した状態が保たれる。化学混和剤には減水剤や流動化剤といった分類がある。基本的には、高分子の種類や性質により、電気的な反発力や立体斥力、トライポロジー作用やデプレッション作用を生じさせ、粒子間の相互作用力や凝結までの時間を制御するものである。これらは、土木工事における施工性や品質に良好な結果をもたらすものの、セメント懸濁液を不要物として処分する際や環境中へ放出される場合には、人工的に分散させられているセメント微粒子の移動性が高くなり、様々な負の側面をもたらす可能性がある。セメント懸濁水の処理においては、セメントの懸濁物質の固液分離を行う際に、減水剤が共存物質としてセメント微粒子同士の凝集を阻害し、処理能力を著しく低下させると考えられる。近年では、セメント粒子の微細化、さまざまな混合物を含む複合材料、化学混和剤の高機能化といった材料開発の進展に伴い、排水水の特性が著しく変化してきている[1]。

排水処理で行われる凝集プロセスでは、無機凝集剤や高分子凝集剤、凝集助剤を使用して粒子間の静電反発力を除去し、フロックを形成させる。建設現場では、ポリ塩化アルミニウム (PAC) などのアルミニウムの水和物ポリマーがしばしば使用される。アルミニウム塩は、アルミニウムイオンによる荷電中和や、アルミニウムの析出物によるスウィープ凝集を引き起こす[2,43]。したがって、中性 pH 領域では負に帯電した加水分解生成物によって高い除去性能を示すが、高 pH 領域では除去性能が低下する。アルミニウム凝集剤の性能を向上させるためには、事前に pH を適切な範囲に調整する必要がある。高 pH のセメント懸濁水の処理に PAC は適していないと考えられる。

最近の研究では、アルミニウムの残留物に対する懸念から[3]、その代替物として植物由来の天然有機凝集剤に大きな関心が集められている。例えば、生体調節機能材として関心が集められている *Moringa oleifera* は、幾人かの研究者によって水処理への適用が研究されている[3,4]。De Paula ら[4]は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と *Moringa oleifera* を組み合わせたコンクリート廃水の処理について報告している。この研究では、コンクリート工場の廃水処理システムから実

際のサンプルを収集し、提案した  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と *Moringa oleifera* 投入比率により濁質の 99% を除去できることが示されている。一方、同じ天然有機凝集剤の一種である poly- $\gamma$ -glutamic acid flocculant (PGAF) も凝集効果の高い凝集剤として注目されている[5–11]。しかし、セメント懸濁液の除去性能に適用された研究は見当たらない。

凝集プロセスの最適条件を決定するには、粒子の凝集沈殿特性や帯電特性をもとに除去性能を検討することが重要である。この観点から、小林ら[12]はラテックス-イモゴライト混合系において、さまざまな pH 条件下での凝集沈降実験を実施することにより、天然イモゴライトの帯電特性や凝集特性の関点から、電荷中和やスイープ凝集といった凝集分散メカニズムを説明することに成功している。同様な方法を実際の現場で発生する排水に対して適用する場合、対象水の性質は混入する懸濁物質や化学物質の種類、施工方法、自然条件によって大きく異なるため、困難をきたす。例えばセメント懸濁水の場合、微粒子の表面は化学混和剤によって修飾され、溶媒中に溶け出したイオン種と濃度は極めて複雑である。また、微粒子表面の状態はセメントの水和反応が進むにつれて変化する。したがって、セメント懸濁水の凝集沈殿による除去性能を検討するために、懸濁物質の濃度やイオン強度などが調整された系で系統的な実験を行うことができれば、極めて有益な情報が得られると考えられる。

以上の観点から、本章では、懸濁物質の濃度やイオン強度などが調整されたセメント懸濁水（モデル濁水）に対し、PGAF による凝集沈殿特性を実験で確認することにより、PGAF の適用性と除去特性を検討することを目的とした。具体的には、PGAF をイオン強度とセメント濃度が制御されたセメント懸濁水に添加し、攪拌条件を明らかにしたジャーテスト試験を実施することで凝集沈降特性を調べた。そして、ゼータ電位による微粒子の荷電特性を調べ、凝集機構の推察から懸濁物質の除去メカニズムを考察し、セメント懸濁水に対する PGAF の適用性について検討した。

## 4.2 材料

### 4.2.1 極超微細セメント

トンネルの防水や亀裂の補修、地盤補強用の注入材として使用される極超微細セメント（HNP-1500, 新日鉄住金セメント株式会社；以降 UFC と称す）を使用した。図 4.1 および表 4.1 は、画像解析装置（Morphologi 4, Malvern Panalytical）により、UFC、普通ポルトランドセメント（OPC）、および高炉スラグセメント（BFSC）粒子の粒度分布をあらためて測定したものである。図 4.1 に示す通り、普通ポルトランドセメントには粒径が約  $1\text{ }\mu\text{m}$  前後の多くの微粒子が含まれているが、粒径のばらつき（分布）が大きくモデル懸濁液の調製が困難である。一方、UFC 粒子の平均粒子径は約  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  であり、分布幅は狭い。

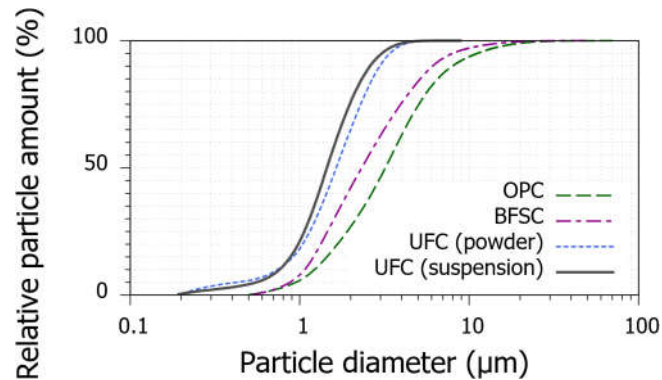


図 4.1 各種セメントの粒度分布（個数積算分布）

表 4.1 各種セメントの粒径

Materials	N (Number) <sup>※1</sup>	$d_{(n,50)}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{mean}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{(d,50)}$ ( $\mu\text{m}$ )
UFC(Ultrafine Cement) powder	72950	1.65	1.77	2.91
UFC(Ultrafine Cement) suspension <sup>※2</sup>	86954	1.45	1.59	2.63
BFSC(Blast-Furnace Slag Cement)	99888	2.33	3.19	14.96
OPC(Ordinary Portland Cement)	89234	3.21	4.21	20.96

※1 Particle number of measurements

※2 20 wt% of superplasticizer was added

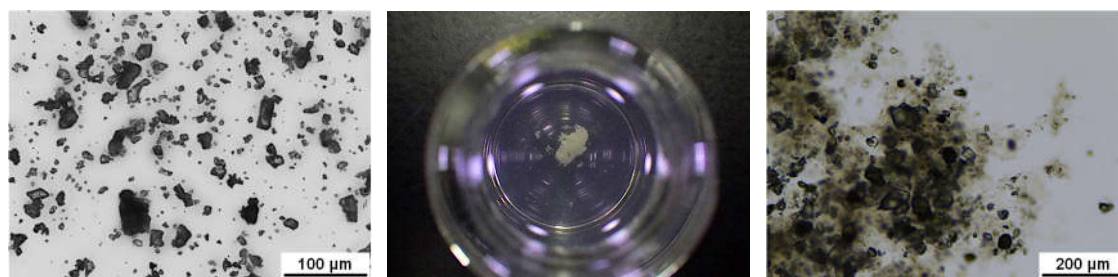
#### 4.2.2 化学混和剤

極超微粒子セメント（UFC）を分散させるために、高性能減水剤（SP）として VP-700（フローリック株式会社）を使用した。詳細は前出の 3.1.2 項で述べた。

#### 4.2.3 凝集剤

ポリグルタミン酸系凝集剤（PGAF）として食物由来のアミノ酸をベースとした凝集剤である PG $\alpha$ 21Ca（日本ポリグル株式会社）を使用した。図 4.2 に PG $\alpha$ 21Ca の外観を示す。PG $\alpha$ 21Ca は、枯草菌から得られるアミノ酸である poly- $\gamma$ -glutamic acid ( $\gamma$ -PGA) からなる天然高分子であり[7]、架橋した  $\gamma$ -PGA（平均分子量  $10^7$ ）と、硫酸カルシウムや炭酸カルシウム水和物などの天然鉱物で構成されている。図 4.3 の粒度分布に示されるように、乾燥粉末中のこれらの鉱物の粒子サイズ ( $d_{50} = 3.49 \mu\text{m}$ ) は、UFC 粒子の粒子サイズよりも大きい。またこれらの鉱物の存在によりポリグルタミン酸の凝集が促進するため、図 4.2b に示すように純水に加えると自ら凝集する傾向を示す。したがって取り扱いが容易であり、少量の廃水进行处理する場合でも PG $\alpha$ 21Ca 粉末を水に直接添加することで濁質を除去することができる。PG $\alpha$ 21Ca は広範囲の pH で適用できるため、高 pH セメント懸濁液に対する効果が期待

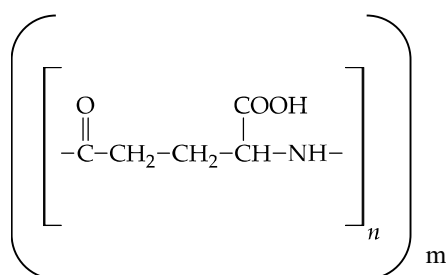
される。しかし PGα21Ca のセメント懸濁水への適用に関する研究や、凝集メカニズムを明らかにする実験結果は十分でなく、PGα21Ca を凝集剤として適切に使用するための技術的なガイドラインは存在しない。



(a) 粉体の顕微鏡写真

(b) 純水へ添加後の沈殿状況

(c) 沈殿物の顕微鏡写真



(d) ポリグルタミン酸架橋物の推定化学構造

図 4.2 PGα21Ca の外観, (a)粉体の顕微鏡写真; (b)純水へ添加後の沈殿状況; (c)沈殿物の顕微鏡写真 (水中); (d)ポリグルタミン酸架橋物の推定化学構造. PGα21Ca が純水中で自身のミネラル分を取り込みながらブロックを形成している。

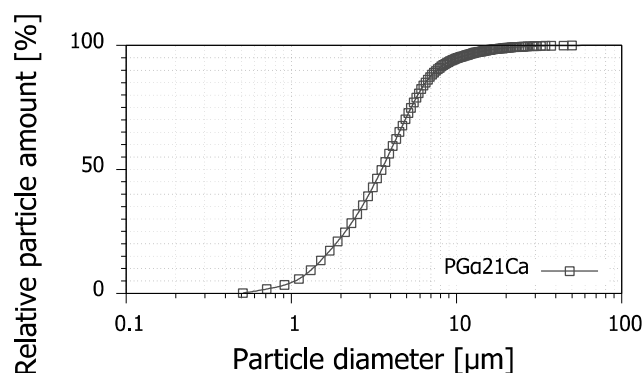


図 4.3 PGα21Ca の粒度分布 (個数積算分布)



### 4.3 セメント懸濁水の調製

セメント懸濁水の初期濃度( $C_0$ )は、セメント懸濁液とセメント抽出液を等量ずつ混合することにより、異なるイオン強度で 500 mg/L に設定した。水セメント比 ( $w/c$ ) で示すと、セメント懸濁液は 1000, セメント抽出液は 10, 100, 500, 1000, 2000 で等量混合した。ここで、「セメント懸濁液」は極超微粒子セメントを高性能減水剤で分散させた懸濁液を示す。一方「セメント抽出水」は純水に極超微粒子セメントを加え、3 時間振とう後に 0.45  $\mu\text{m}$  のシリンジフィルターでろ過した溶液である。図 3.15 と同様の手順で、異なる  $w/c$  に基づいてセメント懸濁液と抽出溶液を混合することにより、さまざまなイオン強度で濃度が 500 mg/L の「セメント懸濁水」を調製した。純水はすべて蒸留水を使用した (WA570, ヤマト科学株式会社)。

### 4.4 凝集沈降実験

#### 4.4.1 ジャーテスト試験

イオン強度調製後のモデル濁水 (セメント懸濁水) 300 mL をトールビーカーに注ぎ、任意に設定した所定量のポリグルタミン酸系凝集剤 (PGAF) を加えた。トールビーカーをジャーテスター (JMD-2E, 宮本理研工業株式会社) に移し、攪拌混合後に静置させた上澄水の懸濁物質濃度を測定して除去効果を評価した。懸濁物質濃度の測定には分光光度計 (U-5100、Hitachi High-Technologies Corporation) を使用した。所定の時間静置した後に、水面のフロスを避けながら 4 mL の上澄水をマイクロピペットで採取し、気泡が混入ないようにプラスチックキュベットに移し、分光光度計の波長を 660 nm に設定して吸光度 ( $C$ ) を測定した。測定した範囲において、吸光度はセメント濁水濃度に比例していることを事前に確認した。試験はすべて室温 20°C で実施した。

また、攪拌強度の影響を検討するために、攪拌羽根を二枚羽根に変更した実験ケースと比較した。表 4.2 に攪拌条件の比較表、図 4.4 に攪拌槽と攪拌羽根の形状を示す。攪拌羽根の幅は 50 mm, 高さは 16 mm である。

表 4.2 攪拌条件

Run1 (一枚羽根)	Run2 (二枚羽根)
(1-1) 150 rpm で 3 分間の急速攪拌	(2-1) <u>240 rpm</u> で <u>5 分間</u> の急速攪拌
(1-2) 40 rpm で 10 分間の緩速攪拌	(2-2) 40 rpm で 10 分間の緩速攪拌
(1-3) 静置後 30 分間の沈降	(2-3) 静置後 30 分間の沈降

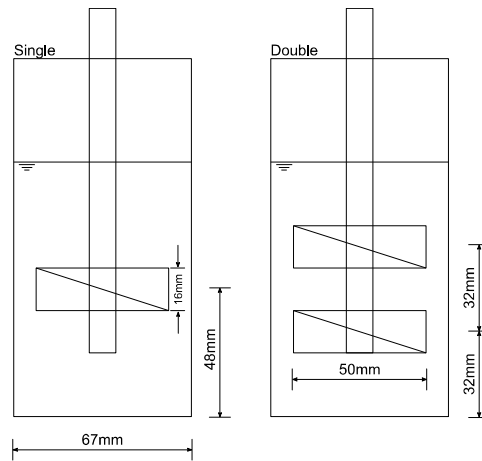


図 4.4 攪拌槽および攪拌羽根の模式図（正面図）

当該システムの攪拌条件を指標化するために、機械式トルクメーター（5TM1MN，東日製作所）を使用してトルクを測定し、回転速度との関係からエネルギー投入率を計算した（図 4.5）。単位質量あたりのエネルギー投入率  $\varepsilon_i$  ( $\text{m}^2/\text{s}^3$ )は(4.1)式によってあらわされる。

$$\varepsilon_i = \frac{2\pi N_r T_r}{\rho V} \quad (4.1)$$

ここで、 $N_r$ は攪拌羽根の回転速度(1/s)、 $T_r$ はトルク( $\text{mN}\cdot\text{m}$ )、 $\rho$ および $V$ はそれぞれ懸濁液の密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )と体積( $\text{m}^3$ )を示す。図 4.5 に示すとおり、攪拌速度 150 rpm における一枚羽根の  $\varepsilon_i$  は  $1.31 \times 10^{-2} (\text{m}^2/\text{s}^3)$ 、攪拌速度 240 rpm における二枚羽根の  $\varepsilon_i$  は  $5.12 \times 10^{-2} (\text{m}^2/\text{s}^3)$  となる。一般的に、攪拌強度の指標として速度勾配の次元を持つ  $G$  値( $= \varepsilon_0/\nu$ ) $^{1/2}$ が用いられる。ここで $\varepsilon_0$ はエネルギー消散率 ( $\text{m}^2/\text{s}^3$ )、 $\nu$ は動粘性係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )である。いま、投入したエネルギーが槽内ですべて消散したと仮定して、 $\varepsilon_i = \varepsilon_0$ における  $G$  値を求めると、一枚羽根の  $G$  値は  $G_{150\text{rpm}}=114$  (1/s)、二枚羽根の  $G$  値は  $G_{240\text{rpm}}=224$  (1/s) に対応する[22]。

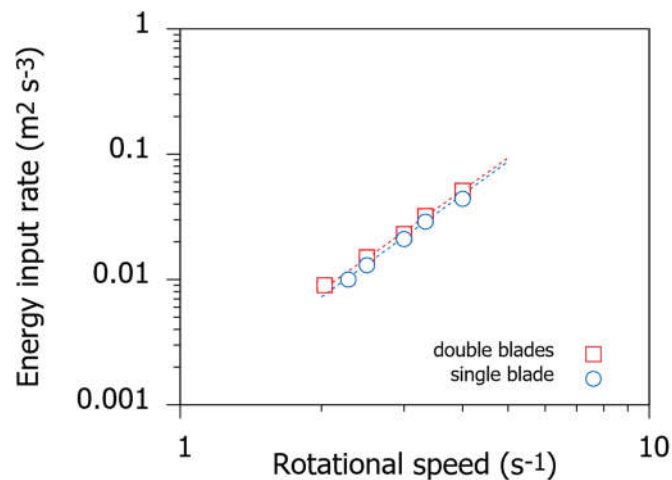


図 4.5 回転数とエネルギー投入率の関係

イオン強度は、PGAF によるセメント懸濁水の凝集プロセスに大きな影響を及ぼすと予想される。凝集プロセスをより詳細に検討するため、高イオン強度と低イオン強度の下で形成されたフロックの構造を顕微鏡で観察した。観察は、(a) イオン強度 ( $I_c$ ) が 5.4 mM, PGAF とセメント微粒子の質量比 ( $m_f/m_c$ ) が 0.2 のケース; (b)  $I_c = 15.5$  mM,  $m_f/m_c=0.2$  のケース; の 2 ケースとした。急速攪拌の終了直後に形成されている攪拌槽上部のフロックを採取し、静的画像分析によって粒度分布、真円度、およびアスペクト比を測定した。

#### 4.4.2 ゼータ電位の測定

微粒子の静電的な挙動を知ることで、表面の荷電状態についての指標が得られる。そして凝集系における荷電状態を知ることは、粒子間相互作用、すなわち凝集と分散のメカニズムを理解するための一助となる。そこで、さまざまなイオン強度において、極超微粒子セメント、PGAF、またこれらの混合物のゼータ電位を測定した。

ゼータ電位は、イオン種や pH, 導電率などの溶媒の化学組成に非常に敏感である[23,24]。セメント系においては、おもにコンクリート中におけるイオンの挙動に与える影響や、化学混和剤の吸着現象、流動性の評価のためにゼータ電位が用いられており[19–21,26–31]、普通ポルトランドセメントや高炉スラグセメント[19,21,26,31]、水和物[20,25,28,29]、および混合セメント[27,30]について測定が行われている。しかし、本研究で使用する極超微粒子セメントに関する報告されていない。セメントに化学混和剤が加えられた測定例もあるが[28–31]、これらは濃厚な系における流動電位法による測定であったり[28–30]、本研究で扱うような希薄な系であっても溶液条件が大きく異なっていたりする[31]。したがって、本実験で取り扱われる条件下でゼータ電位を改めて測定する必要がある。

極超微粒子セメントと PGAF の混合物のゼータ電位は、凝集沈降試験におけるセメント懸濁液やセメント抽出液と同じ方法で試料を調製し、120 分間静置した後の上澄水 10 mL を採取し、電気泳動移動度:  $\mu$  を測定し計算により求めた。測定には Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical) を使用し、ゼータ電位:  $\zeta$  の計算には(3.12)式で表される Smoluchowski の式を使用した。

加えて、極超微粒子セメントおよび PGAF それぞれの電気泳動移動度をイオン強度の関数として測定した。極超微粒子セメントは、 $w/c=2000$  のセメント懸濁液と、イオン強度の異なるセメント抽出液を 1 対 9 の比率で混合することで調製した。一方 PGAF の懸濁液は、8 mg の PGAF を 8 mL のセメント抽出液へ投入し作成した。いずれのサンプルも超音波処理により 5 分間分散させ、120 分間静置後の上澄水を測定に供した。

## 4.5 結果および考察

### 4.5.1 セメント抽出液のイオン組成

イオンクロマトグラフィーによって測定されたセメント抽出液のイオン濃度と、当該イオン濃度から算出したイオン強度およびデバイ長の計算結果を表 4.3 に示す。想定されたとおり、各イオン種の濃度はセメント濃度の増加すなわち  $w/c$  の減少とともに増加した。その中で、 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{OH}^-$  の濃度はイオン強度の約 80% に寄与していた。拡散電気二重層の厚さの指標であるデバイ長は、最大値は 4.94 nm で粒子径 (1.5  $\mu\text{m}$ ) よりも十分に小さかった。

表 4.3 イオン濃度の測定結果およびイオン強度の計算値一覧

項目	単位	100 g/L ( $w/c=10$ )	10 g/L ( $w/c=100$ )	2 g/L ( $w/c=500$ )	1 g/L ( $w/c=1000$ )	0.5 g/L ( $w/c=2000$ )
$\text{Na}^+$	mM	3.65	0.23	0.14	0.21	0.28
$\text{K}^+$		2.39	0.27	0.13	0.04	0.00
$\text{Ca}^{2+}$		21.80	6.09	4.44	2.10	1.28
$\text{Cl}^-$		0.73	0.08	0.04	0.01	0.00
$\text{SO}_4^{2-}$		9.47	1.52	0.90	0.34	0.12
pH	—	12.51	12.23	11.66	11.46	11.27
$\text{OH}^-$	mM	32.36	16.98	4.57	2.88	1.86
$I_c$	mM	82.11	24.00	13.12	6.45	3.87
$1/\kappa$	nm	1.07	1.98	2.68	3.83	4.94

### 4.5.2 ポリグルタミン酸凝集剤 (PGAF) による懸濁物質の除去特性

さまざまなイオン強度における PGAF とセメント微粒子の質量比 ( $m_f/m_c$ ) に対し、セメント懸濁液の初期の吸光度 ( $C_0$ ) と沈降後の吸光度 ( $C$ ) の比 ( $C/C_0$ ) をプロットした図を図 4.6 に示す。 $C/C_0$  の値の減少は粒子の除去率が高いことを意味し、除去されない場合は  $C/C_0$  は 1 となる。図より、PGAF はセメント懸濁水のような高 pH 条件下であっても、セメント微粒子の凝集沈殿による除去能力を有していることがわかる。実験に供したセメント懸濁水の濃度は 500 mg/L とやや高い値に設定しており、製造業者が推奨する PGAF の用量である 50~100 mg/L ( $m_f/m_c = 0.1\sim0.2$  に相当) の範囲では、 $C/C_0$  は 0.3~0.2 までの低下にとどまった。

イオン強度 ( $I_c$ ) が 5.4~10 mM の範囲 (以下、低イオン強度の範囲と称する) にあるセメント懸濁水の場合、 $m_f/m_c=0.3$  において  $C/C_0$  は 0.1 以下に減少した。一方、 $I_c=15.5$  mM および  $I_c=44.5$  mM のセメント懸濁水の場合 (以下、高イオン強度の範囲と称する)、 $m_f/m_c$  が 0.1 未満において  $C/C_0$  は低イオン強度下の  $C/C_0$  よりもわずかに低かったが、 $m_f/m_c$  が 0.1 を超えるあたりから  $C/C_0$  の値は逆転し、 $m_f/m_c=0.2\sim0.3$  の範囲でほぼ一定になった。さらに  $m_f/m_c$  を増加させていくと、 $m_f/m_c=1$  を超えたあたりから  $C/C_0$  は増加に転じた。この傾向は、図 4.7 に示す沈降状況の写真からも確認することができる。以上の通り、PGAF によるセメ

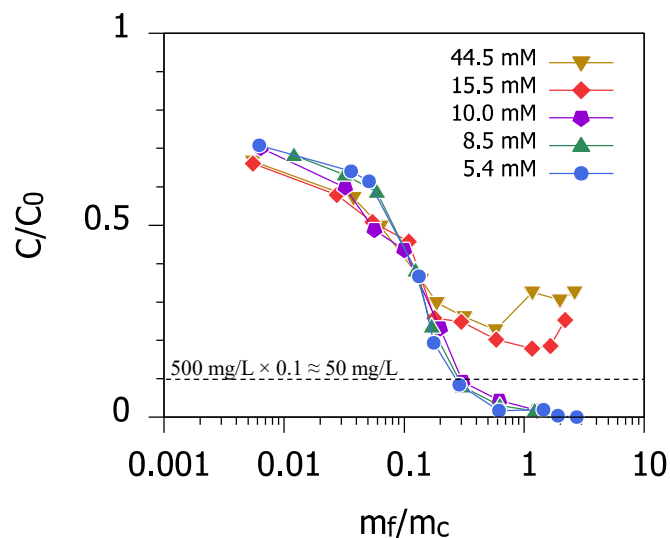


図 4.6 各イオン強度での PGAF の添加量 ( $m_f/m_c$ ) に対する吸光度比 ( $C/C_0$ ) の変化

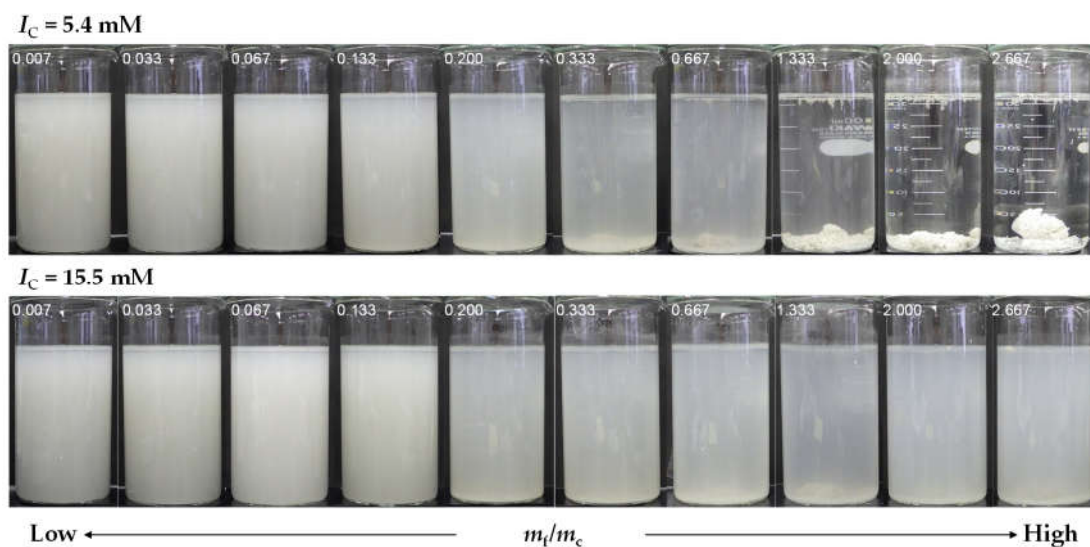


図 4.7 静置 30 分後の沈降状態の写真. 上段の画像は  $I_c=5.4$  mM の場合の結果を示し, 下段の画像は  $I_c=15.5$  mM の結果を示す. 図中の数字は  $m_f/m_c$  の値である.  $I_c=15.5$  mM では, 添加量の増加に伴い濁度が増加している様子がわかる.

ント懸濁物の除去能力は, この実験におけるすべてのイオン強度下で確認されたものの高いイオン強度下では除去能力に制限があることに注意が必要である.

図 4.8 は  $I_c=5.4$  mM における  $m_f/m_c$  に対する pH および EC の変動を示したものである. pH は  $m_f/m_c < 0.1$  において約 11 であったが,  $m_f/m_c=1$  付近から急激に低下し, 8 未満になった. 一方 EC は  $m_f/m_c$  が 1 に達するまでは非常にゆっくりと低下する傾向であったが,  $m_f/m_c=1$  付近で急激に上昇した. これらの傾向は, PGα21Ca の組成から推察すると, ポリグルタミン

酸中のカルボン酸の加水分解と、硫酸カルシウムや炭酸カルシウム水和物などの溶解が同時に進んでいるためであると考えられる。

以上のように PGAF には pH を低下させる能力があり、高 pH となるセメント濁水に対して系外へ排出する際に有効であると考えられる。ただし、例えば pH9 以下まで低下させて放流する場合、500 mg/L ( $m_f/m_c=1$ ) 程度の PGAF を添加する必要がある、経済的に有効であるかの検討が必要である。また PGAF の過剰添加は水質の変動をきたすことから、水質管理の側面からも適正添加量の検討が必要になると考えられる。

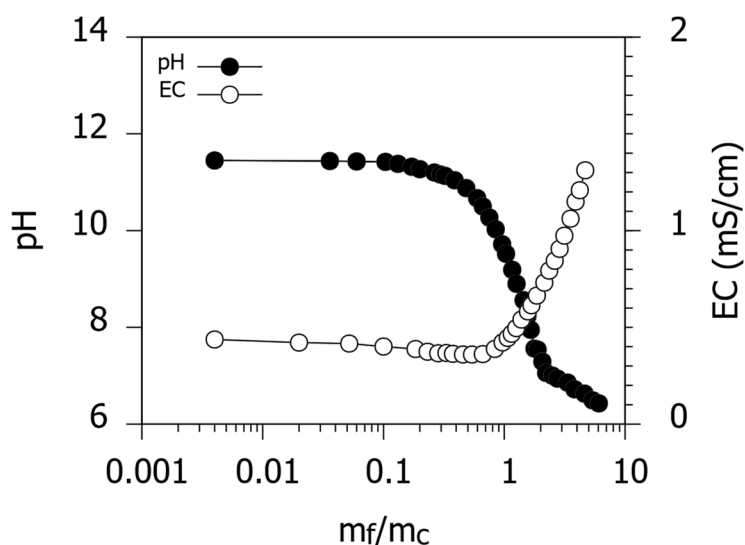


図 4.8 PGAF の添加量 ( $m_f/m_c$ ) に対する pH および EC の変化

#### 4.5.3 ゼータ電位

極超微粒子セメント (UFC), 高性能減水剤を添加した極超微粒子セメント (UFC with SP), ポリグルタミン酸系凝集剤 (PGAF) について、イオン強度に対するゼータ電位の変化を図 4.9 に示す。UFC のゼータ電位は、測定したイオン強度内において  $-10.5 \sim +5.7$  mV の低い電位を示した。イオン強度が増加するとゼータ電位は低下していく傾向にあり、 $I_c=22$  mM 付近で負から正に電位が変化した。ゼータ電位が低下した原因として、溶媒中のイオン強度の増加によりセメント微粒子近傍の拡散電気二重層が圧縮され、すべり面の電位が低下したと考えられる。また、荷電の反転がみられることから、セメント微粒子表面における対イオン (カルシウムイオン) がすべり面内へ取り込まれた可能性もある。これら 2 つの現象がイオン強度の増大とともに同時に進行していったものと考えられる。

PGAF のゼータ電位は、測定したイオン強度内において常に正を示し、 $+9 \sim +25$  mV の範囲であった。しかし、UFC や UFC with SP の傾向とは異なり、イオン強度が増大するにつれて電位は増大する傾向にあった。Tsujimoto ら[32]は、水中におけるポリグルタミン酸-カルシウム複合体の結合強度を研究し、複合体が示す複雑な球状構造がポリグルタミン酸とカ

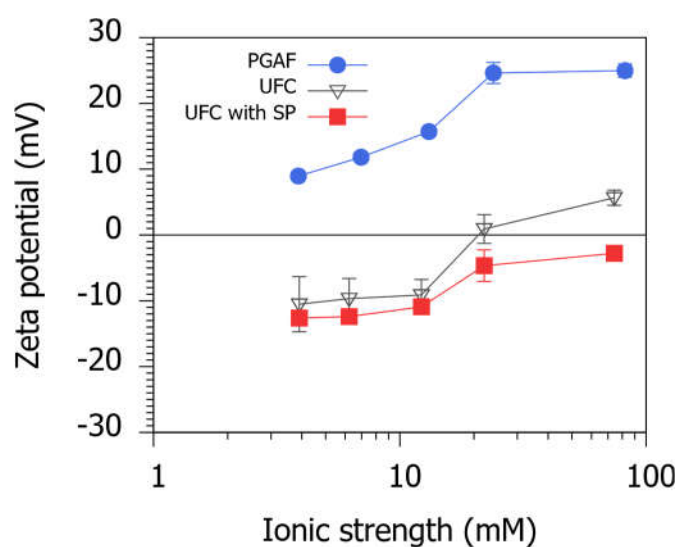


図 4.9 イオン強度に対するゼータ電位の変化

ルシウムイオンの特異的相互作用によるものであることを示唆している．また PGAF に含まれる  $\text{CaCO}_3$  のゼータ電位は、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度および pH が増大するにつれて負に低下していく事が報告されている[48]．もうひとつの PGAF の主要構成成分である  $\text{CaSO}_4$  の荷電特性については議論の余地が残るものの、PGAF は架橋した  $\gamma$ -PGA に大量のカルボキシル基を持っていることから、その架橋生成物にカルシウムイオンを取り込むことで、結果として生じる複合体は正荷電になると考えられる．また  $I_c=24 \text{ mM}$  以上になると、ゼータ電位は一定となった．ポリグルタミン酸へのカルシウムの吸着量の上限に達したものと考えられる．

図 4.10 は、ジャーテスト試験後の上澄水に含まれる UFC (with SP) と PGAF の混合物の

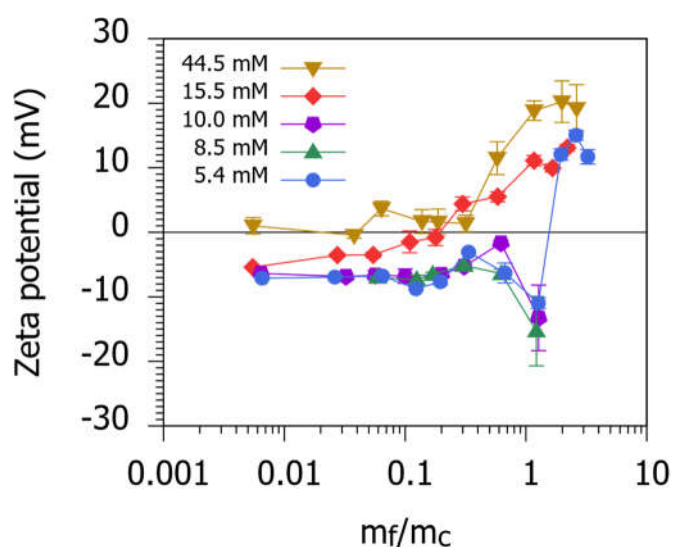


図 4.10 PGAF の添加量 ( $m_f/m_c$ ) に対する UFC-PGAF 複合体のゼータ電位の変化

ゼータ電位を  $m_f/m_c$  の関数として異なるイオン強度ごとに示したものである。UFC-PGAF 複合体のゼータ電位は、 $m_f/m_c$  の増加に対して緩やかに増大し、イオン強度が高いほど高い電位を示す傾向が見られた。低イオン強度 ( $I_c=5.4\sim10\text{ mM}$ ) の条件では、UFC-PGAF 複合体のゼータ電位は  $m_f/m_c=0.1$  まで緩やかに上昇し、 $m_f/m_c=1$  を超えたところで急激に低下した。 $I_c=5.4\text{ mM}$  条件下の UFC-PGAF 複合体について  $m_f/m_c$  をさらに増加させると、ゼータ電位は負から正に反転した。一方、高イオン強度 ( $I_c=15.5\sim44.5\text{ mM}$ ) 条件下における電位の反転や増加は緩やかであった。イオン強度の高低により、凝集プロセスが変化したものと考えられる。

#### 4.5.4 PGAF による凝集沈降特性に対するイオン強度の影響

ジャーテスト試験において、急速攪拌直後に水面のフロスを避けながらトールビーカーの上層から採水し、イオン強度の異なるブロック ( $I_c=5.4\text{ mM}$ ,  $I_c=15.5\text{ mM}$ ) を顕微鏡で観察した (図 4.11)。低イオン強度下で形成されたブロック (図 4.11a) の最大径は、高イオン強度下で形成されたブロック (図 4.11b) よりも大きい。

ジャーテスト試験において、静置沈降後の上澄水の粒径分布と、粒子形状 (円形度およびアスペクト比) の比較を図 4.12a, 図 4.12b にそれぞれ示す。円形度は、ブロックの投影図から周長 ( $\ell$ ) および面積 ( $A$ ) を測定し、真円の場合に 1 となる指標 ( $4\pi A/\ell^2$ ) で表した値である。アスペクト比は、ブロックの投影図に外接する楕円の長軸の最大値と、それに垂直な短軸の最大値から求めた。図 4.12b に記載する最小円形度とアスペクト比は中央値である[33]。測定したサンプル数は、 $I_c=5.4\text{ mM}$  において 492,418 検体、 $I_c=15.5\text{ mM}$  で 329,974 検体である。

高イオン強度下で形成されたブロックは、低イオン強度下で形成されたブロックよりも高い円形度とアスペクト比を示し (図 4.21b)，低イオン強度で形成されたブロックは円形度が低く、粒径分布に二峰性が見られた (図 4.12a)。この二峰性を持つ粒度分布は、PGAF

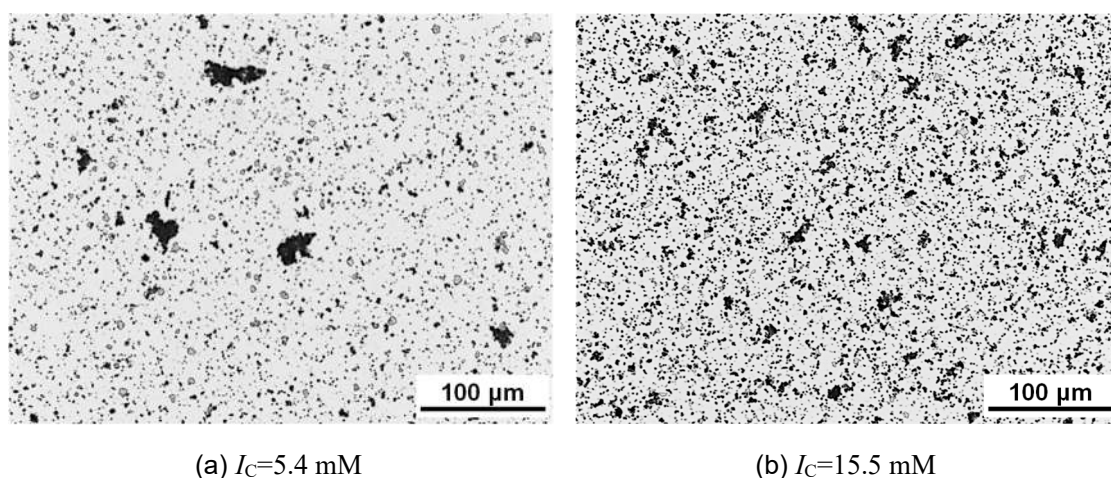


図 4.11 急速攪拌直後のフロックの顕微鏡写真



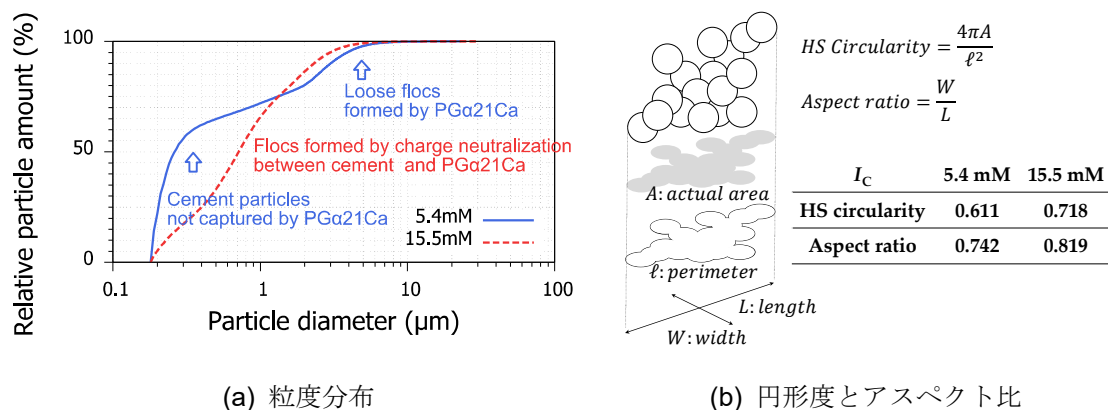


図 4.12 静置沈降後のフロック形状の測定結果

自身が凝集する性質を考慮すれば、小さい側のピークは PGAF に捕捉されずに浮遊したセメント粒子、大きい側のピークは PGAF によって形成された粗大なフロックを示すと解釈できる。つまり、低イオン強度下では PGAF の  $\gamma$ -PGA 架橋によって引き起こされる物理的な凝集機構（たとえばスイープ凝集）が支配的であり、高イオン強度下においては、カルシウムイオンの取り込みと  $\gamma$ -PGA 架橋の収縮によって高いゼータ電位を示す PGAF による荷電中和が支配的な凝集メカニズムと考えられる。以上の議論から、PGAF によって誘発されるセメント粒子の凝集プロセスの描像を図 4.13 に示した。

低イオン強度下において（図 4.13a）、UFC 微粒子は SP によって負に帯電し、PGAF は正

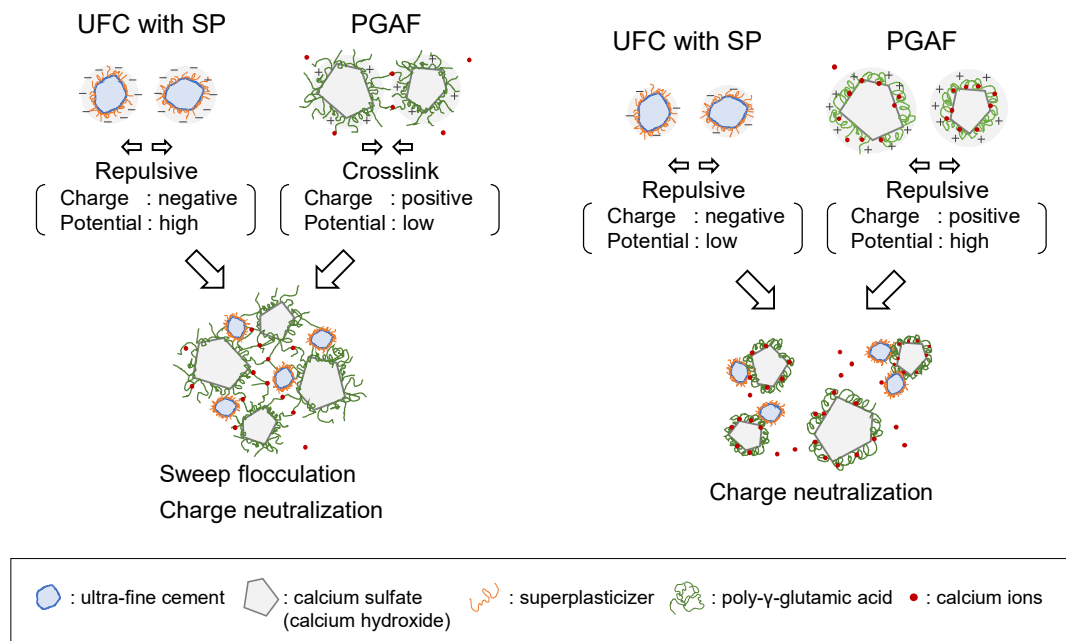


図 4.13 セメント微粒子の凝集プロセスの描像

に帯電している。PGAF 内の  $\gamma$ -PGA は、カルボキシル基を介してカルシウムイオンを特異的に吸着するが [6]、イオン強度が低く吸着量が飽和に達していなければ、カルシウムイオンを介して PGAF 粒子間同士を架橋し、スweepフロキュレーションと電荷中和を引き起こす。一方、高イオン強度下においては (図 4.13b)、UFC 微粒子は弱く負に帯電し、PGAF は比較的強く正に帯電する。図 4.9 に示したとおり、PGAF の  $\zeta$  電位が上限に達するイオン強度ではカルシウムイオンの吸着量が飽和していると見なすことができる。そのため PGAF 粒子間の架橋は生じにくく、UFC-PGAF 間の凝集は荷電の中和によって生じる。以上が図 4.13 によって示される凝集プロセスの描像である。この図に基づけば、ジャーテスト試験の結果は以下のように解釈できる。

図 4.6 で確認されたように、 $m_f/m_c$  が 0.1 を超えるまでの間、 $C/C_0$  の値は高イオン強度下における値が低イオン強度下での値よりも大きい値を示した。スweep凝集によって形成されたブロックは緩い雲のようであったが、高イオン強度下で荷電中和によって形成されたブロックは、粒径は小さいものの球形であった。 $m_f/m_c$  が低い場合すなわち PGAF の添加量が少ない場合、高イオン強度下で形成されたブロックの沈降速度は、低イオン強度下で形成されたブロックの沈降速度よりも幾分速くなったと考えられる。今回はブロックの形状から議論したが、実際には沈降速度に対しブロックの構造の影響を考慮する必要がある[44–47]。例えばフラクタル次元による構造評価が有効な手段のひとつと考えられるが、セメントに適用するには粒子形状が不均一であり、計測時間に対する水和の影響を排除することができないため測定が困難である。このような場合、モデルコロイドを使用して、ポリグルタミン酸で凝集したブロックの構造解析をすることで理解が深まると考えられ、今後の研究が望まれる。

図 4.10 では、 $I_c=5.4$  mM において  $m_f/m_c$  が 1 より増加すると、ゼータ電位は -10 mV から +15 mV に反転した。これは、 $m_f/m_c$  が 1 に達したときにセメント微粒子の除去性能が最大になることを示している。図 4.6 において、 $m_f/m_c$  が 1 以上での  $C/C_0$  は 0.02 以下を保っており、除去効率は 98%以上であった。図 4.8 の EC の結果も考慮すれば、ビーカーの上部に残っている懸濁物質は過剰添加された PGAF 粒子であると考えられる。これらは UFC-PGAF 複ブロックに取り込まれなかったものの、低イオン強度ではスweep凝集が優勢であるため、自ら PGAF ブロック形成したと考えられる。

#### 4.5.5 攪拌強度の影響

図 4.14 および図 4.15 に、急速攪拌を 240 rpm で 5 分間の攪拌条件に変化させたときの結果を示す。図 4.14 によると、 $m_f/m_c$  が 0.03 から 1 の範囲において、240 rpm での  $C/C_0$  は 150 rpm での  $C/C_0$  よりも低い。このことは、急速攪拌における攪拌強度を上げることにより、PGAF による UFC 微粒子の除去性能を改善できることを示している。攪拌強度を高めることによる PGAF 除去性能の改善は、Ogata ら[5]によるリン酸イオンの除去実験や、Pan ら[7]のカオリン懸濁液の除去実験でも確認されている。ただしこれらの実験結果は、pH5~7 に

においてイオン強度が制御されていない低イオン強度下で得られたものである。したがって、スウィープ凝集によって形成されたフロックが、攪拌強度の影響によって高密度化を促進されたものと解釈することができる[36]。本実験の結果は、セメント懸濁水のような高 pH 条件下でスウィープ凝集が生じにくい高イオン強度下においても、急速攪拌における攪拌強度を高くすることで PGAF によるセメント微粒子の除去効果を改善できることを示している。

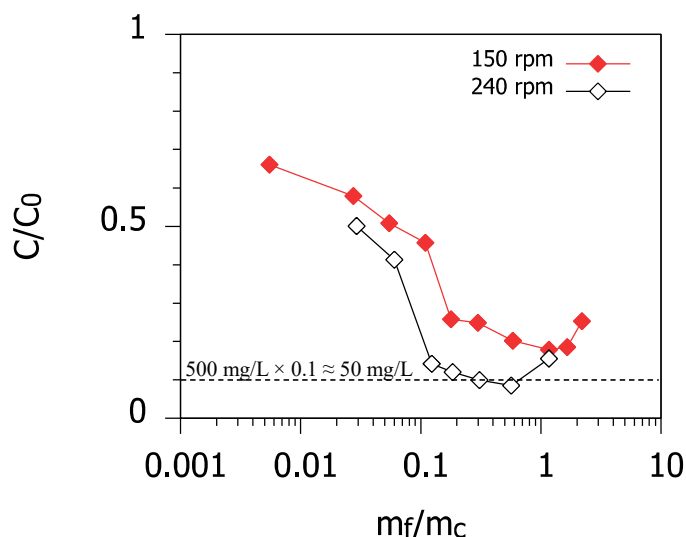


図 4.14 PGAF の添加量 ( $m_f/m_c$ ) に対する  $C/C_0$  の変化；急速攪拌の違い (150 rpm×3 min, 240 rpm×5 min) による比較,  $I_C=15.5$  mM.

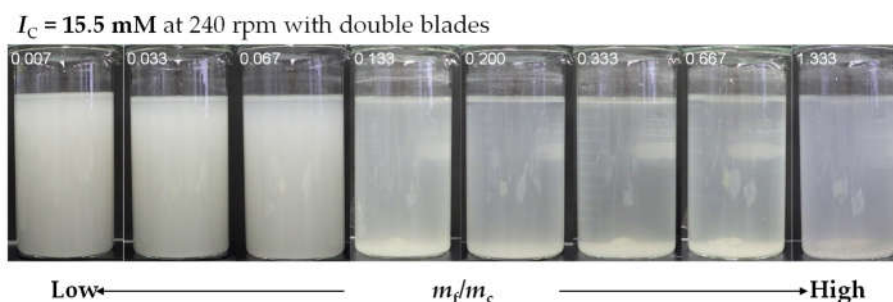


図 4.15 静置 30 分後の沈降状態の写真；240 rpm で 5 分間の急速攪拌,  $I_C=5.4$  mM の結果。図中の数字は  $m_f/m_c$  の値であり,  $m_f/m_c$  が 1 を超えると濁りが増加している様子がわかる。

図 4.13b に示すように、PGAF は高イオン強度の溶液にさらされると収縮し、ゲル状の  $\gamma$ -PGA で覆われた PGAF 粒子（正に帯電）となり、SP で負に帯電したセメント微粒子との間で電荷中和による凝集を引き起こす。一般的に、急速攪拌は懸濁粒子と凝集剤との混合の均一化を促進するためにおこなわれ、緩速攪拌はフロックの成長が促進させるために行われる。急速攪拌中の混合強度の増加は、高イオン強度での電荷中和によって形成されたマイク

ロブロックの高密度化を促進したと考えられる。

図 4.14 に示される  $m_f/m_c$  が 1 を超えたところでの  $C/C_0$  の再増加傾向は、凝集剤の過剰添加によるものと考えられる。EC の増加傾向は (図 4.8), PGAF に含まれるミネラル分から溶液中へイオンが放出されたことを示している。  $m_f/m_c$  が 1 を超えると、セメント微粒子あたりの PGAF 添加量が過剰となりイオン強度を増加させ、 $\gamma$ -PGA 架橋へイオンが取り込まれる量が飽和に達したと考えられる。ビーカーの上部に浮遊している懸濁物質は、電荷中和による凝集で UFC-PGAF フロックの形成に寄与しなかった PGAF 粒子と見なすことができる。さらに、240 rpm での  $C/C_0$  の再増加の開始は、150 rpm の再増加点と比較して低い  $m_f/m_c$  値にシフトしている。これは、混合強度を上げることで、UFC-PGAF 粒子間の衝突頻度が促進されたと考えられる。 $\gamma$ -PGA 架橋が収縮しゲル状の表面を持つ PGAF 粒子に対し、UFC 微粒子が付着する確率が増加し、付着量が早期に飽和したと考えられる。

#### 4.5.6 セメント懸濁水に対する PGα21Ca の適用性の検討

図 4.6 で得られた結果をもとに  $[\text{除去率} (\%)] = (1 - C/C_0) \times 100$  を算出し、xyz 空間にプロットした (図 4.16)。この図には、目標除去率として 80% の x-y 平面も示している。図 4.18 は、図 4.16 に示した各ターゲット除去率の x-y 平面で  $m_f/m_c$  が最小になる点を結んだ図であり、これらを統合したものが図 4.17 である。この図は、任意のイオン強度下でセメント懸濁水の目標除去率を達成するための凝集剤の最適添加量を示しており、実務における凝集沈殿処理の管理図として新規に提案するものである。

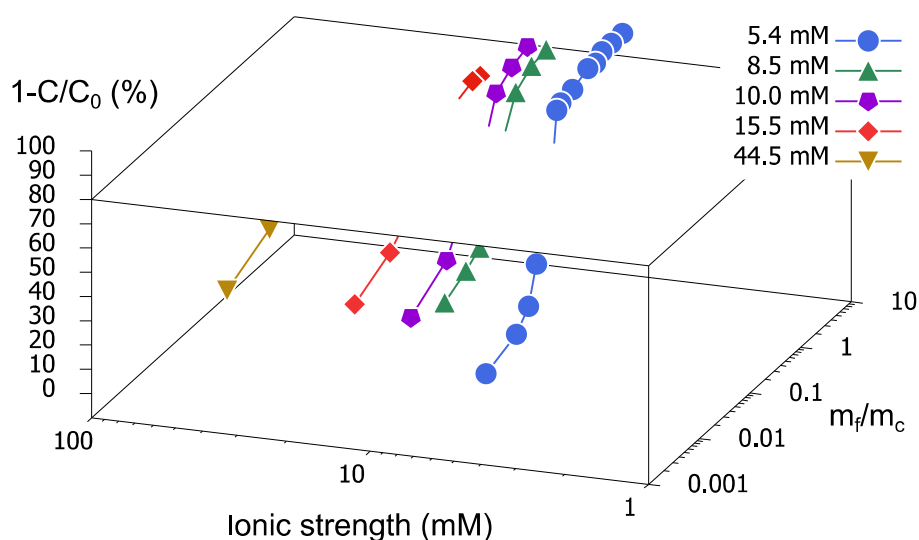


図 4.16 イオン強度に対する凝集剤添加量と除去率の関係。図中には目標除去率 (80%) の x-y 平面を示している。

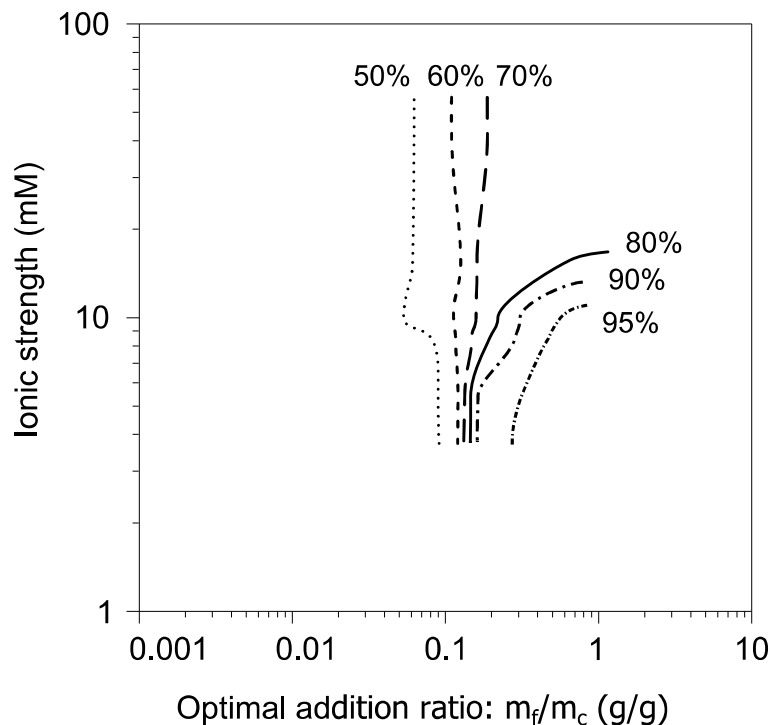
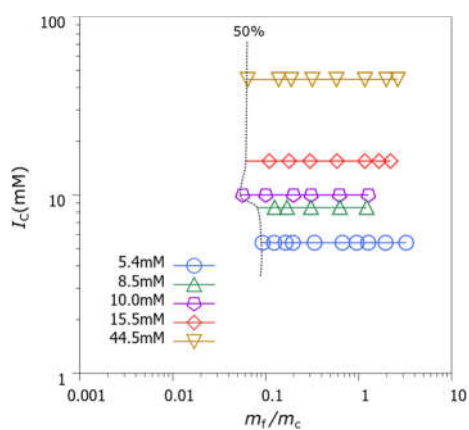


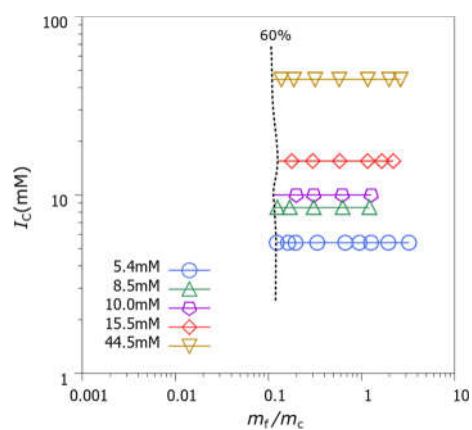
図 4.17 セメント懸濁水の目標除去率を達成するための凝集剤の最適添加量の管理図

図 4.17 において，目標除去率 70%まではイオン強度に対する適正添加量の変動は少ないが，目標除去率を 80%以上に設定すると，イオン強度が 10 mM を超過したあたりから適正添加量が急激に増大する．図 4.13 に示した sweep flocculation と charge neutralization による凝集機構の違いにより，除去効果に差異を生じる境界が存在すると推定される．例えば荷電中和によるセメント微粒子の PGAF への吸着が，除去率 70%を超えた地点から急激に吸着平衡に向かうような上に凸の吸着等温線を仮定すれば，高イオン強度下で  $\gamma$ -PGA 架橋の収縮によって PGAF 表面に形成された吸着サイトが急激に減少し，除去効果が低下することが考えられる．

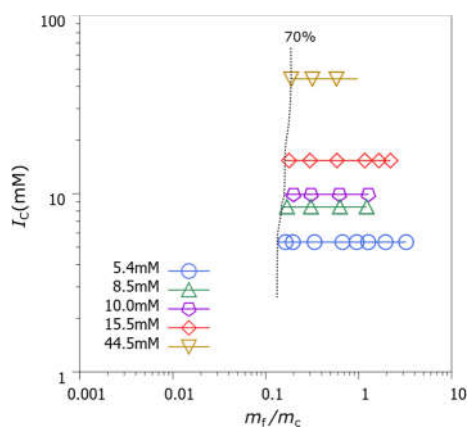
この図とこれまでの議論から，高イオン強度下で PGAF の凝集沈殿処理をおこなう場合には，PGAF 添加量の適正な管理が特に重要となる．例えばイオン強度と高度に相関する EC の管理は，最適な添加量を決定するための有用な方法の一つと考えられる．



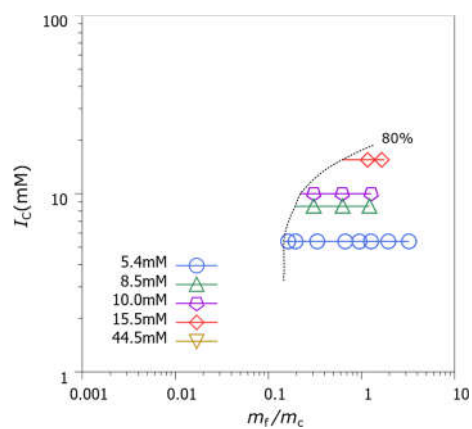
(a) 目標除去率 50%



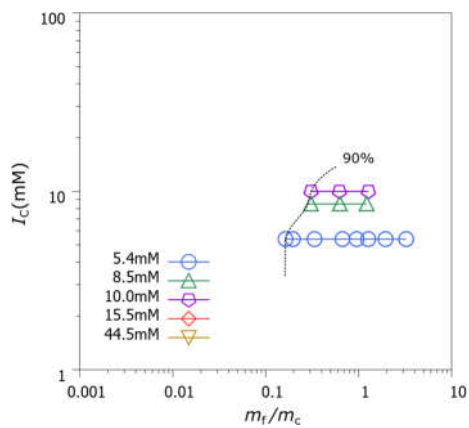
(b) 目標除去率 60%



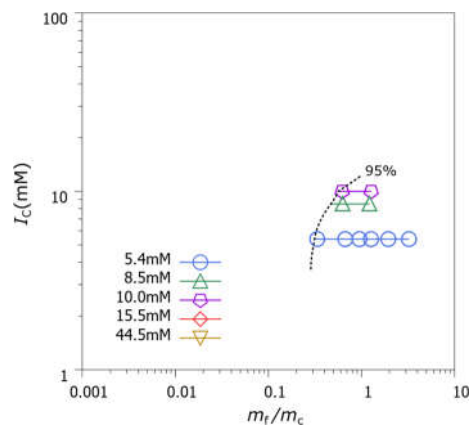
(c) 目標除去率 70%



(d) 目標除去率 80%



(e) 目標除去率 90%



(f) 目標除去率 95%

図 4.18 各目標除去率における最適添加量

## 4.6 第4章のまとめ

ポリカルボン酸系の高性能減水剤 (SP) によって人工的に安定化された極超微粒子セメント (UFC) の懸濁水に対し、ポリグルタミン酸系凝集剤 (PGAF) によるセメント微粒子の除去特性を調べた。イオン強度と濃度が制御されたセメント懸濁水に対し、PGAF による凝集沈殿処理を実施し、微粒子の帯電特性の観点から PGAF の除去メカニズムとセメント懸濁水への適用性を調査した。結果を以下に示す。

- 1) PGAF による凝集沈殿処理により形成されたフロックが重力沈降することで UFC 粒子が適切に除去された。ただし、10 mM および 15.5 mM のイオン強度では異なる除去特性が見られた。
- 2) ゼータ電位の測定により、PGAF は、カルボキシル基を持つ  $\gamma$ -PGA の存在にもかかわらず正に帯電していた。
- 3) イオン強度が増加すると、除去率が低下した。この除去率の低下は、高イオン強度下における  $\gamma$ -PGA の収縮によるものである可能性がある。
- 4) 急速攪拌において攪拌強度を上げると、高いイオン強度下でも除去率が向上した。
- 5) 一連の凝集沈殿実験に基づき、イオン強度と PGAF の添加量 ( $m_f/m_c$ ) に対する除去率を示す管理図を新規に提案した。
- 6) この図を設計や運転時の管理図として使用すれば、様々なイオン強度下でセメント懸濁水の目標除去率を達成するための PGAF の最適添加量を決定できる。

PGAF は凝集沈殿処理によってセメント懸濁水を浄化するための有効な材料の一つである。特に、高い攪拌強度と低イオン強度において高い除去性能が得られた。この研究で新規に提示した管理図を得るための室内試験の手順やその結果は、実務における設計段階だけでなく、現場における適切な運転管理の基礎情報としても活用できる。例えば、処理対象水の EC を連続測定すればイオン強度と高度に相関する情報が得られ、管理図と組み合わせることで凝集剤の最適な添加量を決定する有用な方法になる。設計段階では、凝集沈殿処理だけでは望ましい除去率が得られない場合、他の単位処理操作との統合を考慮する必要がある[37-39]。例えば、後段にろ過処理を組み合わせる場合、この管理図は凝集沈殿処理の指標となり、ろ過操作に必要な設計諸元を得るための基礎資料にもなる。

## 第5章 セメント微粒子のろ過

### 5.1 概要

#### 5.1.1 セメント懸濁水の砂ろ過処理

4章では、凝集および沈降による分離操作において、ポリグルタミン酸系凝集剤 (PGAF) の適用性を議論してきた。その結果、PGAF は凝集沈殿処理によってセメント懸濁水を浄化するための有効な材料の一つであることが確認されたものの、図 4.6 や図 4.17 に示されるように、イオン強度が高い懸濁水に対して高い目標除去率を設定すると、PGAF の最適添加量が急激に増加することが明らかとなった。そこで、後段にろ過操作を設けた多段処理をおこなえば、システム全体での除去率の向上やイオン強度の急激な上昇に対するフェイルセーフとなり、セメント懸濁水に対し最適な処理システムが構築できると考えられる。

清澄ろ過は、沈降または浮上分離で除去されなかった微量の懸濁物質をさらにろ過して除去し、水質の向上を図る操作である (図 5.1)。ろ過材にはコスト面から砂が多用されるが、昨今では様々な種類と機能を持たせた膜が用いられるようになってきている。ろ過操作の主たる実務上の課題は、適切なろ材の選定や、ろ過の進行に伴う圧力損失の解析である。そのため数多くの解析モデル (ろ過抵抗式) が提案されているものの、工学的なモデルにとどまっている。

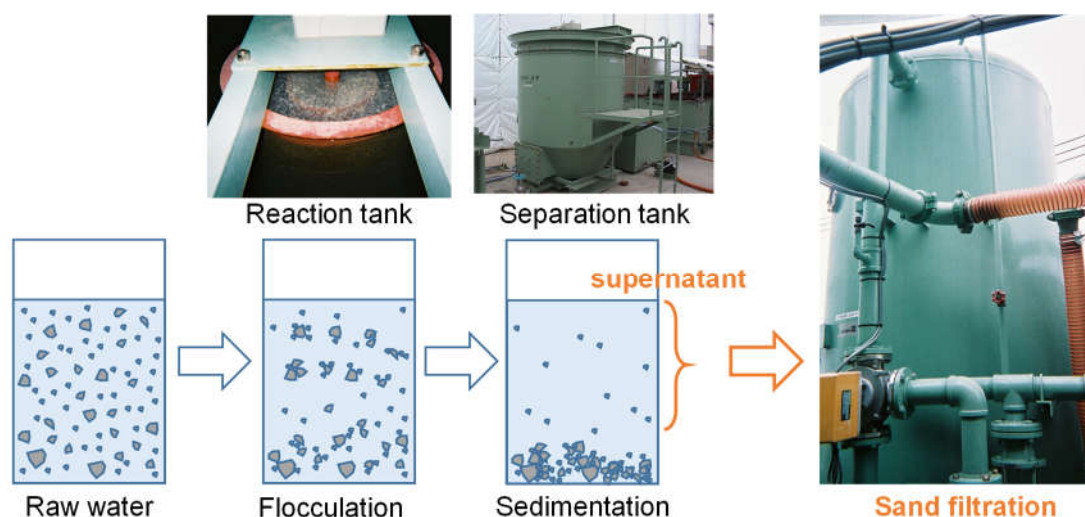


図 5.1 沈降分離後のろ過処理の概念図

ろ過の除去機構は、懸濁物質の濃度と粒径により 4 つの機構に大別される (図 5.2)。除去対象物質がろ材の孔隙よりも小さいときに生じる深層ろ過 (モード I)、逆に除去対象物質がろ材の孔隙よりも大きい場合に除去対象物質の堆積物でろ過が進むケーキろ過 (モー



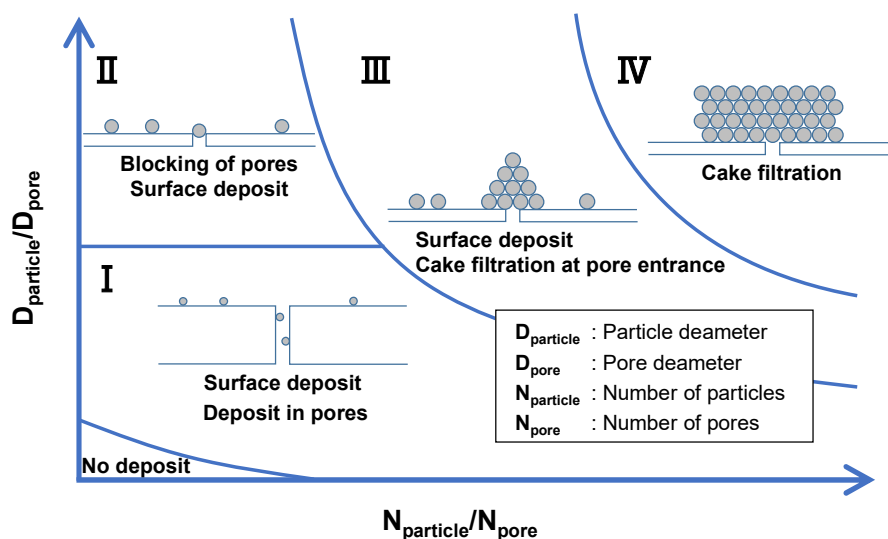


図 5.2 粒子径／細孔径および粒子濃度の関係による沈着モードの変化[19]

ドⅣ)，そしてろ材表面への沈着やろ材の孔隙で分離される表面ろ過（モードⅡおよびモードⅢ）に分類される．表面ろ過やケーキろ過では，懸濁物質がろ材の表面で捕捉されるため，懸濁物質の堆積現象やろ材の分離径の理解が重要となる．一方深層ろ過はろ材孔内における微粒子の付着現象であり，粒子の捕捉メカニズムが複雑であることから，排出される濁質の濃度を測定することによって現象の理解を深めていくことになる．

本研究における砂ろ過の除去対象物質は，PGAF による凝集沈殿処理で取り除かれなかったセメント微粒子を想定しており，高性能減水剤によって分散している．ろ材として粒径  $200\text{ }\mu\text{m}$  強の豊浦砂を用いるため，篩分け（Screening）効果によって除去される粒子は約  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上であり，セメント微粒子に比べて十分大きい．本章では，モードⅠの深層ろ過による除去特性，すなわち，高性能減水剤で分散されたセメント懸濁水の豊浦砂中での輸送特性について検討をすすめる．

### 5.1.2 輸送過程と沈着過程

深層ろ過において，除去対象となる微粒子は移流および分散作用によって多孔体間隙中を移動し，ろ材（コレクター粒子）に沈着する．沈着現象に影響を与える様々な要素については，多くの研究がおこなわれてきた[例えば 1-4]．それらによれば，微粒子の沈着現象はコレクター粒子近傍への微粒子の輸送過程と，コレクター粒子界面への付着過程の 2 つのステップに大別される．輸送過程においては，多孔質体を構成するコレクター粒子の粒径，間隙流速，間隙率といった力学的な要素の影響を受ける．一方の付着過程においては，微粒子とコレクター粒子の間に作用する相互作用力に大きな影響を受ける．代表的な相互作用力には，静電相互作用力と van der Waals 相互作用力が存在する．一般的に，これら相互作用力の和が正であれば，微粒子とコレクター粒子間に斥力が作用し，微粒子がコレクター粒

子に接近しても付着を生じない。一方、相互作用力が負であれば、微粒子とコレクター粒子間に斥力は生じないため、両者が接近したときに付着することができる。つまり、微粒子の沈着現象は、流れ場を規定する流体力のパラメーターだけでなく、付着過程における相互作用力を規定する流体（溶液）の化学組成、微粒子（ここでは極超微粒子セメント）およびコレクター粒子（ここでは豊浦砂）の電気的性質といった物理化学的なパラメーターが変化した時の挙動を考慮する必要がある。

そこで本章では、まず物理化学的な条件変化に対する粒子間の相互作用力を知るために、イオン強度を変化させてコレクター粒子（豊浦砂）のゼータ電位を測定した。次に、セメント懸濁水のモデル濁水を使用し、輸送過程を規定したカラム輸送実験によりイオン強度を変化させたときの輸送現象について検討した。

## 5.2 豊浦砂とセメント微粒子間の相互作用

### 5.2.1 実験の目的

溶液の化学組成の変化や、微粒子とコレクター粒子の電気的性質といった物理化学的な相互作用力を定性的に評価するために、豊浦砂のゼータ電位を測定し、セメント微粒子との関係性を評価した。

### 5.2.2 豊浦砂

ろ材として豊浦砂（豊浦珪砂株式会社）を利用した。豊浦砂は地盤工学や土壌物理の分野の試験で標準的に用いられている。実験に使用する前に、以下の手順で洗浄をおこなった[5]。試料約 250 g を 3 L の三角フラスコに入れ、純水で数回すすぎ不純物を除去した。次に、表面に付着している有機物を除去するために、6%の過酸化水素水を 2.5 L 加え、60°Cで 5 日間加温した。その後、純水で数回すすいだ後に、超音波洗浄機（VS-D100 アズワン）で 99 分間処理した。超音波処理で濁った上澄みを取り除き、濁りがなくなるまで純水で数回すすいだ。その後風乾し実験に供した。画像解析装置（Morphologi 4, Malvern Panalytical）で測定した豊浦砂の粒度分布を図 5.4 に示す。また、表 5.1 に粒径の測定結果、表 5.2 に化学成分を示す。

豊浦砂は非常に角張った形状を持ち（図 5.3a）、主成分は  $\text{SiO}_2$  からなっている。個数頻度における  $d_{50}$  は 222  $\mu\text{m}$ 、体積頻度における  $d_{50}$  は 270  $\mu\text{m}$ 、であった。カラム実験の解析では、 $d_{50}=222 \mu\text{m}$  を豊浦砂の代表径として使用した。

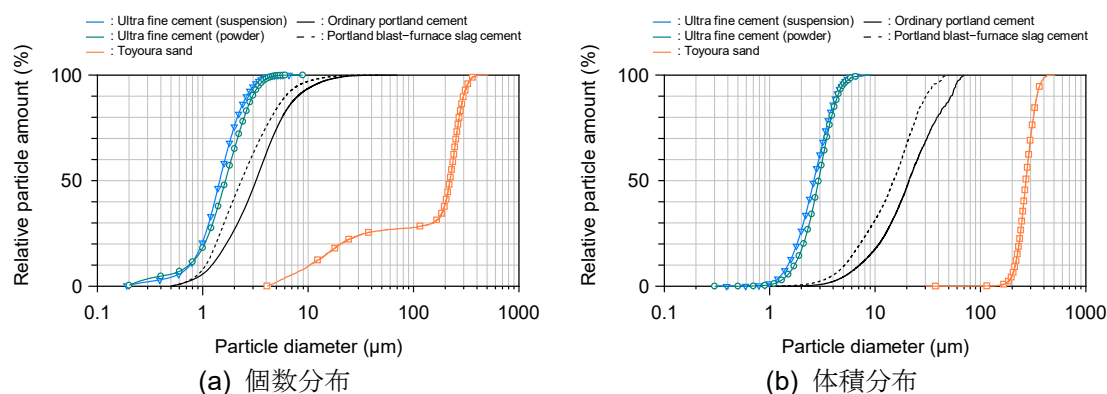


図 5.4 豊浦砂の粒度分布

表 5.1 豊浦砂の粒径測定結果

Materials	Number of measured particles	$d_{(n,50)}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{mean}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{(d,50)}$ ( $\mu\text{m}$ )
Toyoura sand	6913	222.1	182.81	270.57

表 5.2 化学成分<sup>※1</sup>

Materials	Chemical components					
	density ( $\text{kg/m}^3$ )	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MgO}$ (%)
Toyoura sand	2620	92.6	3.7	0.7	0.5	0.2

※1 Toyoura Keiseiki Kogyo co., ltd., 2014. Commercial information. URL. (<http://www.toyourakeiseiki.com/about.html>.)

### 5.2.3 ゼータ電位の測定方法

以下の手順で豊浦砂の懸濁液を調製した。

まず、粒状感がなくなるまで乳鉢で磨りつぶし、篩いにより  $75\ \mu\text{m}$  以上の粒子を取り除いた。この  $75\ \mu\text{m}$  未満の破砕粒子を純水に入れて  $10\ \text{g/L}$  に調整した懸濁液を調製した。一方、前章で述べた方法で調整しておいたセメント抽出液  $9\ \text{mL}$  と、砂懸濁液  $1\ \text{mL}$  を混合し、 $10$  分間超音波処理した。2 時間静置後の上澄み ( $5\ \text{mL}$ ) をマイクロピペットで採取し、直前に 5 分間超音波処理してから Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical) により電気泳動移動度を測定し、Smoluchowski の式を用いてゼータ電位を測定した。実験は室温  $20^\circ\text{C}$  で実施した。

### 5.2.4 測定結果

豊浦砂のゼータ電位は、純水中で約  $-30\ \text{mV}$  程度の電位を示し、イオン強度の増加とともに上昇する傾向にあり、 $I_c=22\ \text{mM}$  付近でほぼゼロになった。セメント粒子の結果と比較

すると、 $I_c=22$  mM 付近まで若干低い電位を示すものの、減水剤を添加していないセメント微粒子（図中 UFC）と同様な傾向を示した。カラム実験では、減水剤で被覆したセメント微粒子（図中 UFC with SP）を送水するが、 $I_c=20$  mM 付近までは、微粒子とコレクター粒子が同符号同士の相互作用（unfavorable condition）であり、 $I_c=20$  mM を超えると拡散電気二重層はほぼ遮蔽されたか、異符号同士の相互作用（favorable condition）であることがわかる。白鳥ら[5]は、表面付着物を除去した豊浦砂のゼータ電位を pH およびイオン強度の関数として測定した。ゼータ電位は pH の上昇に対して低下し、pH7 以上になると設定したイオン強度（0.1～10 mM）の範囲でいずれも -60 mV 近い値を示した。この値は、イオン強度の調整に NaCl を用い、流動電位法（ZetaCAD）による測定で得られものであり、電気泳動移動度による計算結果との差が測定法によるのか、イオン種の違いによるのかは特定できない。

## 5.3 カラム実験

### 5.3.1 実験の目的

セメント懸濁水の砂ろ過処理の除去効果を調べるために、カラム輸送実験を実施した。セメント微粒子は高性能減水剤で分散され、粒子表面は負に帯電している。豊浦砂も同様に負に帯電している。つまり、セメント微粒子同士は被覆された高分子（高性能減水剤）の立体斥力により反発しあい、セメント微粒子と豊浦砂が同符号同士の条件下（Unfavorable condition）にある。このような条件下において、溶液の化学組成（セメントから溶出するイオン強度）を変化させたときの除去特性を検討した。

### 5.3.2 実験方法

#### （１）装置のセットアップ

カラム（内径 19.6 mm）の下端に三方コックを取り付け、サポートフィルターを置き、常に堪水状態を保ちながら、気泡が混入しないように豊浦砂（20 g）をカラムに充填した。充填は 5 層に分け、スパチュラで各層 20 回ずつジギングして均一な層になるようにした。セメント懸濁水はポリ容器に入れ、マグネティックスターラーで緩やかに攪拌しながら分離や偏りを防いだ。カセットチューブポンプ（SMP-21AS, アズワン）を使用して、流速 0.065～0.066 mL/s で下方から上方に向かって懸濁水を送水し、排出液をプラスチックキュベットへ滴下し、分光光度計（U-5100, 日立ハイテクサイエンス）で排出液の吸光度（波長 660 nm）を測定した。あらかじめ測定しておいた検量線から排出液のコロイド濃度  $C$  を決定し、通液開始からの時間  $t$  と排出液の濃度  $C(t)$  の関係を得た。検量線は、所定濃度の溶液の吸光度から作成し、比例関係にあることを確認している。

#### （２）分散係数の測定

装置の準備が完了したら、純水をカラムに通水して砂を洗浄し、同時に流量  $Q$  を調整し

た．濃度  $C_0$  ( $=0.01$  M) の NaCl 溶液を流量  $Q$  で流し，排出される NaCl 溶液の EC を連続測定した (LAQUAtwin EC-33, HORIBA)．あらかじめ作成しておいた EC と NaCl 溶液濃度の検量線から，排出液の NaCl 濃度  $C$  を決定した．これにより通液開始からの時間  $t$  と排出液の濃度  $C(t)$  の関係を得た．得られた NaCl 溶液の濃度の経時変化から破過曲線を作成し，移流分散方程式の解析解 (5.3 式) を Levenberg–Marquardt 法によりフィッティングさせて分散係数を求めた．この分散係数から分散長： $\alpha_L$ (m)を求め，のちに述べるセメント懸濁水の破過曲線とのフィッティングに用いた．

$$c(x, t) = C_0 \left[ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{4D_e t}} \right) - \frac{1}{2} \exp \left( \frac{vx}{D_e} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x + vt}{\sqrt{4D_e t}} \right) \right] \quad (5.3)$$

### (3) セメント懸濁水のカラム輸送実験

純水を通水してカラム内の溶液を洗い流し，濃度  $C_0$  (50 mg/L) のセメント懸濁水を流量  $Q$  で流し，カラムからの排出液をディスポセルに 1.5 mL 程度の一定体積 (一定時間) ごとに採液し，分光光度計で吸光度を測定した．懸濁水の濃度は，前段の凝集沈殿処理で濁質の 90% が除去されていることを想定し (図 4.6, 図 4.14)，50 mg/L に設定した．通液はモデル濁水の積算体積が 4 ポアボリューム (PV) に相当するまで実施した．

## 5.3.3 実験結果

### (1) 分散剤の有無による除去効果の確認

減水剤の有無による除去特性の違いを破過曲線から確認した．減水剤なし (No SP) のケースでは，カラムからの懸濁水の流出はほとんど見られなかった．図 3.5b に示したように，極超微粒子セメントの高い凝集性ゆえに粒径が増大し，深層ろ過ではなくおもに粒子の遮り (Screening) が生じたことで間隙中へ浸透しなかったと考えられる．カラムの解体時に観察すると，流入口付近に凝集したセメント微粒子が集積している様子がうかがえた．また，豊浦砂が球形をしていると仮定すると，粒径 222  $\mu\text{m}$  のコレクター粒子が最密充填した時の孔隙の最大半径は 34  $\mu\text{m}$  である．図 3.5b では，フロックが 34  $\mu\text{m}$  以上に成長している様子が見られる．

以上のことから，減水剤を使用しないセメント懸濁水では，セメント微粒子同士が凝集して巨大なフロックを形成し，ろ材表面への沈着やろ材の孔隙で分離される表面ろ過 (図 5.2 におけるモード II およびモード III) による除去機構が支配的であると考えられる．

### (2) イオン強度の変化に対する除去特性の変化

異なるイオン強度におけるセメント微粒子 (減水剤あり) の破過曲線を得た．

$I_c=3.9$  mM において， $C/C_0$  は 1 PV 付近でピークに達しその後緩やかに低下していく様子が見られた．すべてのイオン強度で同じような傾向を示したが，イオン強度が高くなるほど

$C/C_0$  のピーク値は低下していった。これは、イオン強度が高くなるにつれてセメント粒子とコレクター粒子双方の拡散電気二重層が圧縮されて静電斥力が低下し、付着が進んだと考えられる。一方セメント微粒子間では、イオン強度が高くなっても減水剤の立体斥力による反発力が存在すると考えられ、セメント微粒子間の相互作用がピーク後の破過曲線の挙動に影響を及ぼすことが推察される。

## 5.4 考察

多孔質体中におけるコロイドの輸送現象は、移動距離： $x(m)$ ，時間： $t(s)$ におけるコロイド粒子の数濃度： $C(m^{-3})$ の変化として、以下の移流分散方程式で記述される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial C}{\partial x} - f \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (5.4)$$

ここで、 $D_h$ ：流体力学的分散係数( $m^2s^{-1}$ )， $v_p$ ：平均間隙流速( $ms^{-1}$ )， $f$ ：単位間隙体積あたりの多孔質体の比表面積( $m^2m^{-3}$ )， $C_s$ は多孔質体表面に沈着した微粒子の個数濃度( $m^{-2}$ )である。右辺第一項はコロイドの分散，第二項は移流，第3項は沈着現象の時間変化をそれぞれ表現している。

Kuhnen ら[4]は表面に沈着した粒子濃度について以下の式を提案している。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = [k_{pc}B(\theta) + k_{pp}\theta]C \quad (5.5)$$

ここで、 $k_{pc}$ は多孔質体に対する粒子の沈着速度定数， $k_{pp}$ は多孔質体表面にすでに沈着した粒子に対する粒子の沈着速度定数を示す。 $\theta$ は粒子による多孔質体の表面被覆率， $B(\theta)$ は動的ブロッキング関数である。右辺第2項は粒子の多層沈着をあらわす。

動的ブロッキング関数にはラングミュア吸着(LA)モデルと Random Sequential 吸着モデル(RSA)の2つがあり、ここではラングミュア吸着(LA)モデルを示す。

$$B(\theta) = 1 - \beta\theta \quad (5.6)$$

$\beta$ はブロッキングパラメータと呼ばれ、コレクター粒子の最大被覆率( $\theta_{max}$ )の逆数である。

表面被覆率の変化は、微粒子の半径を  $a_p$  として、以下の式で表される。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{pc}B(\theta)\pi a_p^2 C \quad (5.7)$$

粒子の沈着速度定数 $k_{pc}$ と $k_{pp}$ は、急速沈着速度定数 $k^f$ を用いて、

$$k_{pc} = k^f \alpha_{pc} \quad (5.8)$$

$$k_{pp} = k^f \alpha_{pp} \quad (5.9)$$

となる。 $\alpha_{pc}$ と $\alpha_{pp}$ はそれぞれ多孔質体～粒子間、および粒子～粒子間に対する付着効率である。

流体力学的分散係数は $D_h = D_\infty/\tau + \alpha_L v_p$ であり、拡散パラメータ： $\alpha_L(m)$ はトレーサーによる Breakthrough curve から実験的に求められる。 $D_\infty$ はブラウン運動によるコロイドの拡散係数( $k_B T/6\pi a_p \mu$ )， $\tau$ は屈曲率である。単位間隙体積あたりの多孔質体の比表面積は、コレクター粒子の間隙率： $\varepsilon$ とコレクター粒子の半径： $a_p$ から $f = 3(1 - \varepsilon)/\varepsilon a_c$ となる。 $k^f$ は見か

けの流速： $U$ と，単一コレクターの捕捉効率： $\eta$ により $k^f = \eta U/4$ の関係がある．単一コレクターの捕捉効率： $\eta$ は，静電相互作用がない条件下で，コレクター粒子の投影面積を通過するコロイドのうちコレクター粒子に接触する割合を示し，Tukifemji and Elimelech の相関式（TE 式）から求めることができる．これは，コレクター粒子周りの流れ場を記述する Happel のセルモデルを使用し，粒子の輸送（拡散： $\text{diffusion}$ ，阻止： $\text{interception}$ ，重力沈降： $\text{sedimentation}$ ）による粒子の輸送を考慮して得られた式である[2]．式中では，流体力学的相互作用と van der Waals 引力は考慮されているが，静電相互作用など他の相互作用は考慮されていない．TE 式の詳細は Appendix.2 に記載する．

実験結果をもとに，式(5.4)から式(5.9)を数値計算で解いた Breakthrough curve と測定値とが良い一致を示すように未知のパラメータ $\alpha_{pc}$ ， $\alpha_{pp}$ ， $\beta$ を繰り返し調整した．

境界条件は，

$$C = C_0 \text{ at } x = 0 \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ at } x = L \quad (5.11)$$

とし，初期条件は，

$$C = 0 \text{ for } 0 \leq x \leq L \text{ at } t \leq 0 \quad (5.12)$$

$$\theta = 0 \text{ for } 0 \leq x \leq L \text{ at } t \leq 0 \quad (5.13)$$

とした．

その結果，微粒子～コレクター粒子間の付着効率を示すパラメータ（ $\alpha_{pc}$ ）は常識的な変化を示したが，微粒子～微粒子間の付着効率を示すパラメータ（ $\alpha_{pp}$ ）では以上な増大が見られた．コレクター粒子への微粒子の沈着が進むことで間隙が狭まり，物理的な捕捉機構が働いたと考えられる．



## 5.5 第5章のまとめ

砂ろ過処理において、イオン強度と懸濁物質濃度を調整したセメント懸濁水に対してカラム通液実験を実施し、微粒子とろ材（豊浦砂）の帯電特性に着目しながら除去特性を調べた。結果を以下に示す。

- 1) カラム実験で得られた破過曲線によれば、イオン強度が高くなるほど  $C/C_0$  の値は低下していった。セメント懸濁水のイオン強度が高くなるほど、除去率が向上することがわかった。
- 2) 多孔質体中における同符号に帯電した粒子の付着過程の問題にとらえ、セメント微粒子とコレクター粒子の相互作用について沈着速度定数（付着効率）の変化を調べた結果、微粒子～コレクター粒子間の付着効率を示すパラメーターは常識的な変化を示したが、微粒子～微粒子間の付着効率を示すパラメーターでは以上な増大が見られた。

カラム通液実験により高イオン強度下においてセメント微粒子の除去性能が向上する事実が得られた。第4章では、高イオン強度下で PGAF の凝集性能が低下する結果となったが、後段に砂ろ過処理を設けることで幅広いイオン強度の変化に対し処理を補完し合うことで、より適切な処理が可能になると考えられる。

## 第6章 総括

土木事業において大量に使用されるセメントを研究対象とし、セメント懸濁水の固液分離操作について物理化学的な観点から基礎的研究をおこなった。昨今では、セメントの微粒子化や化学混和剤の機能強化がすすみ、「人工的に分散させられたセメント懸濁水」としての排出が予想される。セメント微粒子はコロイド、化学混和剤は凝集を阻害する共存物質として捉えれば、コロイド界面の物理化学的側面に焦点を当てて研究を進めることで、固液分離に関する多くの知見が得られ、広く土木事業で遭遇する微粒子の処理について汎用性のある知見を提供できると考えられる。

固液分離操作において、物理化学的な観点から凝集分散挙動を把握することは非常に重要な研究課題である。そのためには、溶液中のイオンの種類や濃度の把握が重要である。しかし、懸濁物質としてセメント微粒子を取り扱う場合には、セメントの種類や濃度、水との混合時間により、液中に溶出するイオン濃度が大きく変化するため、イオン強度が制御された実験が困難である。実際にセメント微粒子を使用し、イオン強度が制御された系で定量的な凝集沈殿実験が行われた例はない。

本研究では、まずセメントから溶出されたイオンの組成を把握し、その結果をもとにイオン強度を制御したモデル濁水を調製する方法を確立した。つぎにモデル濁水のイオン強度を関数として、セメント粒子の帯電、凝集処理、ろ過について系統的な実験をおこなった。以上の取り組みから、セメント微粒子を含む濁水処理について、物理化学的観点から固液分離特性を検討した。

### 第1章

今後濁水処理が求められる可能性がある対象物を把握するために、泥水掘削や地盤改良工事などで使用されている材料を取り挙げながら、土木工事で発生する濁水に含まれる懸濁物質（微粒子）の由来と、その除去技術の現状について整理した。土木工事ではセメントが大量に使用されており、そのセメント粒子が化学混和剤により人工的に分散させられている背景から、セメント懸濁水の固液分離に関する基礎的研究の重要性を示した。

本研究においてモデル濁水の調製方法を確立し、イオン強度を関数とした系統的な実験を行うことで、セメント懸濁水の固液分離に関数する物理化学的観点からの知見が得られることを示した。

### 第2章

焼却施設解体工事において、解体前に実施される焼却設備の洗浄過程（除染工程）から排出される除染排水に凝集沈殿、膜ろ過、促進酸化処理からなる水処理システムを適用し、重金属類やダイオキシン類の有害物質の除去特性について検討した。その結果、凝集操作を適

正化することにより、処理システム全体の除去性能が向上することが明らかとなった。固液分離操作においては凝集挙動を把握することが重要であり、そのためには物理化学的諸条件を制御した系統的な実験により知見を得ることが重要であることが示唆された。

### 第3章

極超微粒子セメントと高性能減水剤について、界面の電氣的性質に着目した検討をおこなった。はじめに、セメント濃度、混合時間、分散剤の添加量を変化させ、セメント微粒子から溶出するイオンの種類および濃度を明らかにした。その結果をもとに、イオン強度を求め、イオン強度を変化させたモデル濁水の調製方法を確立した。イオン強度が制御されたセメント懸濁水を調製してゼータ電位を測定した結果、本実験におけるイオン強度の範囲 ( $I_c=3.9\sim74.3\text{ mM}$ ) ではセメント微粒子間に静電反発力は存在せず、減水剤の立体斥力によるエネルギー障壁のみが分散に寄与していたことが分かった。

### 第4章

凝集沈殿処理では、イオン強度と懸濁物質濃度が制御されたセメント懸濁水に対し、天然有機高分子からなるポリグルタミン酸系凝集剤 (PGAF) を添加し、微粒子の帯電特性の観点に着目しながら除去特性を調べた。その結果、PGAF はセメント懸濁水を凝集沈殿処理するための有効な材料の一つであることがわかった。とくに、高い攪拌強度と低イオン強度において高い除去性能を有することが明らかとなった。一方、高イオン強度下においては、PGAF の収縮に起因して除去性能が低下する傾向が見られた。実務における管理では、イオン強度の変動に対して適切な PGAF 添加量を設定する必要がある。一連の凝集沈降実験に基づいて作成したイオン強度と PGAF 添加量の関係から設計や運転管理に用いる管理図を新規に提示した。この管理図を用いれば、イオン強度の変化に対処できることを示した。

### 第5章

イオン強度と懸濁物質濃度が制御されたセメント懸濁水に対してカラム通液実験を実施し、セメント微粒子とろ材 (豊浦砂) の帯電特性に着目しながらろ過による除去特性を検討した。また、豊浦砂のゼータ電位を測定し、得られた結果から、セメント微粒子とろ材 (豊浦砂) 間の相互作用ポテンシャルについて議論した。豊浦砂は負に帯電しており、本実験におけるカラム通液実験は同符号同士の沈着過程であることが分かった。実験の結果、イオン強度の増加によりろ過による除去性能が高まる結果となり、イオン強度の増加に伴う静電相互作用力の低下傾向と定性的に一致した。この結果は PGAF による除去効果と逆の傾向を示した。凝集沈殿処理と砂ろ過処理の二段階処理をおこなえば、イオン強度の変動に対して処理を補完し合い、高い除去率が得られる可能性が示された。

以上の基礎的研究により、セメント懸濁水の固液分離について物理化学的観点から以下

の汎用的な知見を得た。

- 1) 本実験におけるイオン強度の範囲 ( $I_c=3.9\sim74.3\text{ mM}$ ) では、セメント微粒子間に静電反発力は存在せず、減水剤の立体斥力によるエネルギー障壁のみがセメント微粒子の分散に寄与していた。
- 2) 天然有機高分子からなるポリグルタミン酸系凝集剤 (PGAF) はセメント懸濁水中で正に帯電しており、イオン強度が高くなると高い電位を示した。セメント懸濁水の凝集沈殿処理に有効な凝集剤であるが、イオン強度の増大とともに凝集機構が変化する可能性が示唆された。
- 3) セメント微粒子と同一符号 (負) に帯電する豊浦砂を充填したカラム通液実験により、セメント懸濁水のろ過機構は静電斥力の減少による沈着挙動であることが分かった。

## 参考文献

### 第1章

- [1] 柳橋寛一, 小林幹佳. 焼却施設解体時の除染排水に適用した水処理システムによる有害物質の除去特性. 水環境学会誌, Vol.40, No.3, pp.145–152, 2017.
- [2] 沖野文吉. ボーリング用泥水 (新版). 技法堂出版株式会社, 1981.
- [3] 浅野均, 下坂賢二, 赤木寛一, 近藤義正. 高吸水性ポリマー材を利用した地盤掘削安定液の基本性状と場所打ち杭工法への適用. 土木学会論文集 F1, Vol.73, No.2, pp.71–87, 2017.
- [4] 小林淳. 泥水技術の現状と課題. 石油技術協会誌, 第74巻, 第5号, pp.437–446, 2009.
- [5] 炭田光輝. §8.1 土木工事とコロイド. 足立泰久編, 土のコロイド現象. 学会出版センター, 東京, pp.293–303, 2003.
- [6] 設楽和彦, 毛利光男, 石鍋誠一, 江口崇, 山本千絵, 田中仁志. 泥水式シールド一体型の自然由来砒素汚染土壌浄化技術の実証と性能評価. 地盤工学ジャーナル, Vol.11, No.4, pp.315–325, 2015.
- [7] 三浦俊彦, 高田尚哉, 中村哲, 足立邦靖, 守屋洋一, 日笠山徹巳. 鉄粉を利用した砒素汚染土壌の洗浄無害化技術. 大林組技術研究所報, No.77, pp.1–7, 2013.
- [8] 伊藤圭一郎, 川端淳一, 仁木丈文. 鉄粉と磁気分離による泥水中の砒素抽出技術, 第20回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会 (CD-ROM), S1-03, pp.8–12, 2014.
- [9] 大田綾子, 海野円, 根岸昌範, 高畑陽. 小型磁気分離装置を用いた自然由来砒素含有土からの鉄粉による砒素回収技術検討, 第21回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会 (CD-ROM), S3-05, pp.230–233, 2015.
- [10] 田中裕一, 柳橋寛一. 自然由来の砒素汚染泥水・浚渫土対策技術ー比重分離・磁気分離システムー, 第23回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会 (CD-ROM), S6-13, pp.230–233, 2017.
- [11] 田中裕一, 柳橋寛一. 砒素汚染泥水の鉄粉処理方法. 第72回年次学術講演会概要集, III-290, pp.579–580, 2017.
- [12] 若松加寿江, 古関潤一. 液状化に伴う地盤の流動と構造物への影響, 2.被災事例とパターン分類 (その2). 土と基礎, Vol.47, No.5, pp.55–58, 1999.
- [13] 宮島昌克, 古関潤一. 液状化に伴う地盤の流動と構造物への影響, 2.被災事例のパターン分類 (その3). 土と基礎, Vol.47, No.7, pp.51–56, 1999.
- [14] 東畑郁生, 吉田望, 佐藤博. 液状化に伴う地盤の流動と構造物への影響, 4.液状化による流動が構造物に与える影響 (その2). 土と基礎, Vol.47, No.12, pp.49–54, 1999.
- [15] 財団法人日本港湾協会. 港湾の施設の技術上の基準・同解説. 2018.
- [16] 社団法人地盤工学会編. 薬液注入工法の理論・設計・施工. 丸善株式会社, 2009.
- [17] 池野勝哉, 三藤正明, 善功企, 菅野高弘, 中澤博志. 滑走路地盤の側方流動対策に関する研

- 究. 土木学会論文集C (地圏工学), vol.67, No.1, pp.130-144, 2011.
- [18] 東畑郁生, 米倉亮三, 島田俊介, 社本康広. 地震と地盤の液状化-恒久・本設注入によるその対策-. インデックス出版, 2010.
- [19] 山田僚一, 宮根正樹, 丸山俊郎. 懸濁液型水ガラス系注入剤を含むトンネル工事排水の石灰と硫酸アルミニウムの同時添加法による処理. 水環境学会誌, 第 15 巻, 第 4 号, pp.235-243, 1992.
- [20] 丸山俊郎, 宮根正樹, 山田僚一, 隆島史夫. 懸濁液型水ガラス系注入剤を含有するトンネル工事排水の石灰処理法について. 水質汚濁研究, 第 13 巻, 第 3 号, pp.163-172, 1990.
- [21] 滝和夫, 三村秀一, 樋口育子. 地盤凝固剤による地下水汚染解析. 水質汚濁研究, Vol.10, No.4, pp.260-268, 1987.
- [22] 政村健一郎. 生コンクリート工場の排水規制. コンクリート工学, Vol.15, No.6, pp.56-62, 1990.
- [23] 香取恒雄. レディーミクストコンクリート工場における環境負荷低減への取り組み. コンクリート工学, Vol.48, No.9, pp.74-77, 2010.
- [24] 赤塚雄三, 関博. 海洋コンクリートの環境問題と対策. コンクリート工学, Vol.14, No.5, pp.26-35, 1976.
- [25] 藤本博之, 安永隆司, 畑洋一郎, 西村正. 遅延剤添加スラッジ水を使用した生コンクリートによる建築物の施工. コンクリート工学, Vol.37, No.7, pp.10-15, 1999.
- [26] 飯塚淳, 山崎章弘, 本間雅人, 早川康之, 柳沢幸雄. コンクリートスラッジの再利用技術開発. 化学工学会第 41 回秋季大会公演プログラム, p.1085, 2009.
- [27] 宇賀神尊信. セメントに含まれる微量成分の環境への影響. コンクリート工学, Vol.39, No.4, pp.14-19, 2001.
- [28] 熊谷博史, 田中義人, 石橋融子, 松尾宏. 特定施設排水水中の溶存態ケイ素の実態調査. 水環境学会誌, 第 34 巻, No.1, pp.11-17, 2001.

## 第2章

- [1] 炭田光輝. §8.1 土木工事とコロイド. 足立泰久編, 土のコロイド現象. 学会出版センター, 東京, pp.293-303, 2003.
- [2] 厚生労働省労働基準局安全衛生部化学物質調査課編. 廃棄物焼却施設解体作業マニュアル. 日本保安用品協会, 2003.
- [3] 田路明宏, 楠田哲也. 凝集沈殿処理によるダイオキシン類の除去特性. 廃棄物学会論文誌, Vol.14, No.5, pp.239-247, 2003.
- [4] 野馬幸生, 松藤康司, 八木美雄, 高田光康, 宮地和夫, 酒井伸一. 浸出水処理施設におけるダイオキシン類の挙動. 廃棄物学会論文誌, Vol.13, No.3, pp.151-160, 2002.
- [5] 堤かおり, 剣持由紀夫, 有川彰浩, 府中裕一. 凝集沈殿処理によるダイオキシン類の形態別除去特性. 水環境学会誌, Vol. 26, No.5, pp.301-306, 2003.

- [6] 田中俊至, 浦瀬太郎, 浅田素之. 焼却炉解体工事排水に含まれる有害物質の固液間の分配と膜分離による処理特性. 土木学会論文集, 第 2004 巻, No.769, pp.27–34, 2004.
- [7] 西島克久. ダイナミックろ過膜と限外ろ過膜を使用したダイオキシン類の除去. 膜 (MEMBRANE), Vol.28, No.1, pp.41–43, 2003.
- [8] 葛甬生, 二見賢一, 中川創太, 田中俊博, 伊藤三郎. AOP 法による浸出水中ダイオキシン類の分解除去. 用水と廃水, Vol. 40, No.7, pp.590–599, 1998.
- [9] 廃棄物研究財団編. 特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル. 化学工業日報社, 東京, pp.72–78, 1993.
- [10] 丹保憲仁, 小笠原紘一. 浄水の技術. 技報堂, 東京, 1985.
- [11] 足立泰久, 田中良和, 大井節男. アルミニウム塩によって凝集したカオリナイトフロクの構造に関する研究. 農業土木学会論文集, No.203, pp.45–51, 1999.
- [12] 山田春美. 促進酸化法による難分解性物質の処理特性. 環境技術, Vol. 31, No.2, pp.102–106, 2002.
- [13] 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 竹峰秀祐, 野尻喜好. ダイオキシン類分析過程での硫酸処理による 4 および 5 塩素化ジベンゾ-パラ-ジオキシン, ジベンゾフランの消失. 環境化学, Vol.28, No.4, pp.151–155, 2018.
- [14] 山田和哉, 浦瀬太郎, 松尾友矩, 鈴木規之. 異なる形式の廃棄物処分場の浸出水中の微量有機成分の計測とその浸出水処理過程での挙動. 水環境学会誌, Vol.22, No.1, pp.40–45, 1999.
- [15] 大迫政浩, 金容珍, 田中勝. 焼却残渣主体埋立処分層内のダイオキシン類の挙動に関する一考察. 第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.909–912, 1998.
- [16] Lim, V. H., Yamashita, Y., Doan, Y. T. H., Adachi, Y.; Inhibition of cationic polymer-induced colloid flocculation by polyacrylic acid. Water (Switzerland), 10(9), 1–12, 2018.

### 第 3 章

- [1] 松村聡, 松原宗伸, 森川嘉之, 水谷崇亮, 成田圭介, 佐藤真. 杭間地盤をセメント固改良した組杭の横抵抗特性と改良条件の影響. 土木学会論文集 B3, Vol.73, I\_312–I\_317, 2017.
- [2] 西垣誠, 金沢智彦, Larry Pax Chegbeleh. セメント系注入材の注入によるしらす斜面崩壊防止対策に関する検討. 地盤工学ジャーナル, Vol.6, pp.213–224, 2011.
- [3] 澤井光, 池崎真, 花田慎, 齋藤誠, 水谷聡, 長谷川浩. セメント系不溶化剤による自然由来汚染土壌のヒ素溶出抑制. 環境技術, Vol.47, pp.273–277, 2018.
- [4] 橋本敦美, 伊藤靖, 佐藤道生, 羽原俊祐. 合成したセメント水和生成物による微量元素 (六価クロム、ヒ素、セレン、ホウ素、フッ素およびアルミニウム) の固定化について. Cement Science and Concrete Technology, Vol.66, pp.71–78, 2012.
- [5] 金沢智彦. 極超微粒子セメントの地盤工学への応用. 岡山大学大学院博士論文, 2012.
- [6] 日鉄セメント株式会社 パンフレット, HNP-1500.

(URL. <http://www.ns-cement.nssmc.com/eng/products/pdf/HNP-1500.pdf>)

- [7] 製鋼スラグ協会：製鋼スラグ統計年報（平成 29 年度実績），2019.
- [8] 港湾・空港・海岸等におけるカルシア改質土利用技術マニュアル. 沿岸技術研究センター，2017.
- [9] 柳橋寛一，田中裕一，堤彩人，松村聡，水谷崇亮，森川嘉之. 短繊維・製鋼スラグ混合土の配合条件が一軸圧縮による変形挙動に及ぼす影響. 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.73, No.2, I\_336-I\_341, 2017.
- [10] 金沢智彦，若杉伸一，西垣誠，山本拓治，阿部義宏. 極超微粒子注入剤による地盤注入工法の開発. 土木学会第 65 回年次学術講演会，III-479, pp.957-958, 2010.
- [11] 植木康知. 高炉セメントの歴史とその有効利用. 新日鉄住金技報，第 399 号，pp110-114, 2014.
- [12] Ridi, F., Fratini, E., Baglioni, P.; Cement: A two thousand year old nano-colloid. *J. Colloid Interface Sci.*, 357, 255-264, 2011.
- [13] Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D.; The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cem. Concr. Res.*, 27, 37-50, 1997.
- [14] Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P.R., Schaefer, C.; Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains. *Cem. Concr. Res.*, 38, 1210-1216. 2008.
- [15] Zhang, Y., Kong, X.; Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 69, 1-9, 2015.
- [16] Hirata, T., Ye, J., Branicio, P., Zheng, J., Lange, A., Plank, J., Sullivan, M.; Adsorbed conformations of PCE superplasticizers in cement pore solution unraveled by molecular dynamics simulations. *Sci. Rep.*, 7, 1-10. 2017.
- [17] Yang, M., Neubauer, C. M., Jennings, H.M.; Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions review and results from paste. *Adv. Cem. Based Mater.*, 5, 1-7, 1997.
- [18] 田澤榮一，笠井哲郎，柏木勉. セメントペーストのダブルミキシング効果とレオロジー特性. セメント技術年報，Vol.42, pp.160-163, 1988.
- [19] 吉岡一弘，田澤榮一. セメント構成鉱物の凝集モデルに基づくダブルミキシング効果. コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21, No.2, 1999.
- [20] Buruere, G. M.; Importance of mixing sequence when using set-retarding agents with Portland cement. *Nature*, Vol.199, July 6, 1963.
- [21] Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R.; Principal of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition. CRC Press, pp.544-555, 1997.
- [22] 大井節男，松村英雄. §4.1 界面導電現象とゼータ電位. 足立泰久編，土のコロイド現象. 学会出版センター，東京，pp.93-101, 2003.
- [23] 小林幹佳，杉本卓也，山田健太，パムチエンダック，本莊雄太. 土壌と界面電気現象 3.界



面動電現象とその利用. 日本土壌肥料学会誌, 第 85 巻, 第 3 号, pp.250–257, 2014.

- [24] Hiroyuki Ohshima.; Electrostatic interaction of soft particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.226, pp.2–16, 2015.
- [25] Flatt, R. J.; Dispersion forces in cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, 34(3), pp.399–408, 2004.
- [26] Lomboy, G., Sundararajan, S., Wang, K., & Subramaniam, S.; A test method for determining adhesion forces and Hamaker constants of cementitious materials using atomic force microscopy. *Cement and Concrete Research*, 41(11), pp.1157–1166, 2011.
- [27] de Gennes, P. G.; Polymers at an interface; a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27(3–4), pp.189–209, 1987.
- [28] Block, S., & Helm, C. A.; Measurement of long-ranged steric forces between polyelectrolyte layers physisorbed from 1 M NaCl. *Physical Review E*, 76(3), pp.1–4, 2007.
- [29] Block, S., & Helm, C. A.; Conformation of poly(styrene sulfonate) layers physisorbed from high salt solution studied by force measurements on two different length scales. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(31), pp.9318–9327, 2008.
- [30] Adachi, Y., & Xiao, J.; Initial stage of bridging flocculation of PSL particles induced by an addition of polyelectrolyte under high ionic strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, pp.127–131, 2013.
- [31] Feng, L., Stuart, M. C., & Adachi, Y.; Dynamics of polyelectrolyte adsorption and colloidal flocculation upon mixing studied using mono-dispersed polystyrene latex particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226, pp.101–114, 2015.
- [32] 葛間夢輝, 名和豊春. 異なる吸着媒における楕形高分子の吸着形態の理論的考察. *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.71, pp.478–485, 2018.
- [33] 太田晃, 魚本健人. 微粉末粒子の対するポリカルボン酸系分散剤の分散効果に関する検討. コンクリート工学論文集, 第 10 巻, 第 2 号, pp.131–139, 1999.
- [34] 枚田健, 名和豊春. ポリマー構造から吸着速度を制御したポリカルボン酸系減水剤の効果. 日本建築学会構造系論文集, 第 74 巻, 第 639 号, pp.765–773, 2009.
- [35] 森田大志, 後藤卓, 名和豊春. レオロジー的アプローチによる分散剤の吸着層厚さの推定. *Cement Science and Concrete Technology*, No.65, pp.552–559, 2011.

#### 第 4 章

- [1] Ridi, F., Fratini, E., Baglioni, P.; Cement: A two thousand year old nano-colloid. *J. Colloid Interface Sci.*, 357, 255–264, 2011.
- [2] Amirtharajah, A., Mills, K.M.; Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *J. AWWA*, 74, 210–216, 1982.
- [3] Bhatti, Z.A., Mahmood, Q., Raja, I.A.; Sewage water pollutants removal efficiency correlates to the

- concentration gradient of amendments. *J. Chem. Soc. Pak.*, 31, 665–673, 2009.
- [4] de Paula, H.M., de Oliveira Ilha, M.S., Andrade, L.S.; Concrete plant wastewater treatment process by coagulation combining aluminum sulfate and *Moringa oleifera* powder. *J. Clean. Prod.*, 76, 125–130, 2014.
- [5] Ogata, F., Ueda, A., Kawasaki, N.; Removal of phosphate ions by PGAF (poly- $\gamma$ -glutamic acid and flocculants). *J. Water Environ. Technol.*, 12, 447–458, 2014.
- [6] Bajaj, I.B., Singhal, R.S.; Flocculation properties of poly ( $\gamma$ -glutamic acid) produced from *Bacillus subtilis* isolate. *Food Bioprocess Technol.*, 4, 745–752, 2011.
- [7] Pan, Y., Shi, B., Zhang, Y.; Research on flocculation property of bioflocculant PG-a21 Ca. *Mod. Appl. Sci.*, 3, 106–112, 2009.
- [8] Taniguchi, M., Kato, K., Matsui, O., Ping, X., Nakayama, H., Usuki, Y., Ichimura, A., Fujita, K., Tanaka, T., Tarui, Y., Hirasawa, E.; Flocculating activity of cross-linked poly- $\gamma$ -glutamic acid against bentonite and *Escherichia coli* suspension pretreated with  $\text{FeCl}_3$  and its interaction with  $\text{Fe}^{3+}$ . *J. Biosci. Bioeng.*, 100, 207–211, 2005.
- [9] Yokoi, H., Arima, T., Hirose, J., Hayashi, S., Takasaki, Y.; Flocculation properties of poly ( $\gamma$ -glutamic acid) produced by *Bacillus subtilis*. *J. Ferment. Bioeng.*, 82, 84–87, 1996.
- [10] Campos, V., Fernandes, A. R. A. C., Medeiros, T. A. M., Andrade, E. L.; Physicochemical characterization and evaluation of PGA bioflocculant in coagulation-flocculation and sedimentation processes. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 3753–3760, 2016.
- [11] Carvajal-Zarrabal, O., Nolasco-Hipólito, C., Barradas-Dermitz, D.M., Hayward-Jones, P. M., Aguilar-Uscanga, M. G., Bujang, K.; Treatment of vinasse from tequila production using polyglutamic acid. *J. Environ. Manag.*, 95, S66–S70, 2012.
- [12] Kobayashi, M., Nitnai, M., Satta, N., Adachi, Y.; Coagulation and charging of latex particles in the presence of imogolite. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 435, 139–146, 2013.
- [13] Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D.; The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cem. Concr. Res.*, 27, 37–50, 1997.
- [14] Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P.R., Schaefer, C.; Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains. *Cem. Concr. Res.*, 38, 1210–1216, 2008.
- [15] Zhang, Y., Kong, X.; Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 69, 1–9, 2015.
- [16] Hirata, T., Ye, J., Branicio, P., Zheng, J., Lange, A., Plank, J., Sullivan, M.; Adsorbed conformations of PCE superplasticizers in cement pore solution unraveled by molecular dynamics simulations. *Sci. Rep.*, 7, 1–10, 2017.
- [17] Silsbee, M., Malek, R. I. A., Roy, D. M.; Composition of pore fluids extruded from slag-cement pastes.

- In Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 22–27 September 1986; Volume IV, pp.263–269.
- [18] Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M., Magnusson, B.; Chemical composition of cement pore solutions. *Cem. Concr. Res.*, 19, 327–332, 1989.
  - [19] Neubauer, C. M., Yang, M., Jennings, H. M.; Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Effects of admixtures. *Adv. Cem. Based Mater.*, 8, 17–27, 1998.
  - [20] Lowke, D., Gehlen, C.; The zeta potential of cement and additions in cementitious suspensions with high solid fraction. *Cem. Concr. Res.*, 95, 195–204, 2017.
  - [21] Yang, M., Neubauer, C. M., Jennings, H.M.; Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions review and results from paste. *Adv. Cem. Based Mater.*, 5, 1–7, 1997.
  - [22] Kobayashi, M., Adachi, Y., Ooi, S.; Breakup of fractal flocs in a turbulent flow. *Langmuir*, 15, 4351–4356, 2002.
  - [23] Sugimoto, T., Nishiya, M., Kobayashi, M.; Charge reversal of sulfate latex particles in the presence of lanthanum ion. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 572, 18–26, 2019.
  - [24] Takeshita, C., Masuda, K., Kobayashi, M.; The effect of monovalent anion species on the aggregation and charging of allophane clay nanoparticles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 577, 103–109, 2019.
  - [25] Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., Petit, J.C.; Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. *J. Colloid Interface Sci.*, 244, 58–65, 2001.
  - [26] Pointeau, I., Reiller, P., Macé, N., Landesman, C., Coreau, N.; Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 33–44, 2006.
  - [27] Lowke, D., Gehlen, C.; The effect of pore solution composition on zeta potential and superplasticizer adsorption. In Proceedings of the 11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, ON, Canada, 10–13 July 2015; pp. 253–264.
  - [28] Plank, J., Hirsch, C.; Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cem. Concr. Res.*, 37, 537–542, 2007.
  - [29] Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Gauckler, L.; Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases. *J. Colloid Interface Sci.*, 323, 301–312, 2008.
  - [30] Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., Plank, J.; Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *J. Colloid Interface Sci.*, 347, 15–24, 2010.
  - [31] Tian, H., Kong, X., Su, T., Wang, D.; Comparative study of two PCE superplasticizers with varied charge density in Portland cement and sulfoaluminate cement systems. *Cem. Concr. Res.*, 115, 43–58, 2019.

- [32] Tsujimoto, T., Kimura, J., Takeuchi, Y., Uyama, H., Park, C., Sung, M. H.; Chelation of calcium ions by poly ( $\gamma$ -glutamic acid) from bacillus subtilis. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 20, 1436–1439, 2010.
- [33] Ulusoy, U., Kursun, I.; Comparison of different 2D image analysis measurement techniques for the shape of talc particles produced by different media milling. *Miner. Eng.*, 24, 91–97, 2011.
- [34] Nap, R. J., Szleifer, I.; Effect of calcium ions on the interactions between surfaces end-grafted with weak polyelectrolytes. *J. Chem. Phys.*, 149, 163309, 2018.
- [35] Szilagyi, I., Trefalt, G., Tiraferri, A., Maroni, P., Borkovec, M.; Polyelectrolyte adsorption, interparticle forces, and colloidal aggregation. *Soft Matter*, 10, 2479–2502, 2014.
- [36] Adachi, Y., Kobayashi, A., Kobayashi, M.; Structure of colloidal flocs in relation to the dynamic properties of unstable suspension. *Int. J. Polym. Sci.*, 2012, 1–14, 2012.
- [37] Ratnaweera, H., Fettig, J.; State of the art of online monitoring and control of the coagulation process. *Water*, 7, 6574–6597, 2015.
- [38] Hägg, K., Cimbritz, M., Persson, K. M.; Combining chemical flocculation and disc filtration with managed aquifer recharge. *Water*, 10, 1854, 2018.
- [39] Bu, F., Gao, B., Yue, Q., Liu, C., Wang, W., Shen, X.; The combination of coagulation and adsorption for controlling ultra-filtration membrane fouling in water treatment. *Water*, 11, 90, 2019.
- [40] Struble, L., Sun, G. K.; Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration. *Advanced Cement Based Materials*, 2(2), 62–69, 1995.
- [41] Lu, Z., Kong, X., Zhang, C., Xing, F. & Zhang, Y.; Effect of colloidal polymers with different surface properties on the rheological property of fresh cement pastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 154–165, 2017.
- [42] 名和豊春, 江口仁, 大久保正弘. 土木学会論文集, No. 433/V-15, pp.139–47, 1991.
- [43] Gregory, J., Barany, S.; Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(1), 1–12, 2011.
- [44] Adachi, Y. and Ooi, S.; Geometrical structure of a floc. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.135, No2, pp.374–384, 1990.
- [45] 足立泰久, 田中良和, 大井節男. アルミニウム塩によって凝集したカオリナイトフロクの構造に関する研究. 農業土木学会論文集, Vol.67, No.5, pp.45–51, 1999.
- [46] Kobayashi, M., Adachi, Y., Ooi, S.; Breakup of Fractal Flocs in a Turbulent Flow. *Langmuir*, Vol.15, No.13, pp.4351–4356, 2002.
- [47] Adachi, Y., Kobayashi, M., Yanagibashi, T.; Densification of Small Flocs Formed in the Mixing Flow under the Condition of Rapid Coagulation. *Trans of JSIDRE*, Vol.72, No.5, pp.497–504, 2004.
- [48] Al Mahrouqi, D., Vinogradov, J., & Jackson, M. D.; Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Advances in Colloid and Interface Science*, 240, pp.60–76, 2017.

## 第 5 章

- [1] Nelson, K. E. & Ginn, T. R.; New collector efficiency equation for colloid filtration in both natural and engineered flow conditions. *Water Resources Research*, 47(5), 1–18, 2011.
- [2] Tufenkji, N. & Elimelech, M.; Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science and Technology*, 38(2), 529–536, 2004.
- [3] Kobayashi, M., Nanaumi, H. & Muto, Y.; Initial deposition rate of latex particles in the packed bed of zirconia beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1–3), 2–7, 2009.
- [4] Kuhnen, F., Barmettler, K., Bhattacharjee, S., Elimelech, M. & Kretzschmar, R.; Transport of iron oxide colloids in packed quartz sand media: Monolayer and multilayer deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231(1), 32–41, 2000.
- [5] 白鳥克哉, 山下祐司, 足立泰久. 表面付着物の除去による豊浦砂の表面荷電特性と豊浦砂充填カラムのカオリナイト粒子捕捉率の変化. 農業農村工学会論文集, No.255, pp.9–14, 2008.
- [6] Shiratori, K., Yamashita, Y., Adachi, Y.; Deposition and subsequent release of Na-Kaolinite particles by adjusting pH in the column packed with Toyoura sand. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 306, 137–141, 2007.
- [7] Kobayashi, M., Ookawa, M., Yamada, S.; The effects of surface charging properties on colloid transport in porous media. 土木学会論文集 A2 (応用力学), Vol.70, No.2, I\_743–I\_752, 2014.
- [8] Benjamin, M. M., Lawler, D. F.; *Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Processes*, 1st Ed., John Wiley & Sons, Inc., 677–721, 2013.
- [9] Bradford, S. A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M. T., Yates, S. R.; Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 37(10), 2242–2250, 2003.
- [10] Raychoudhury, T., Tufenkji, N., Ghoshal, S.; Straining of polyelectrolyte-stabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media. *Water Research*, 50, 80–89, 2014.
- [11] Bradford, S. A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M. T., Yates, S. R.; Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications. *Water Resources Research*, 42(12), 1–16, 2006.
- [12] Torkzaban, S., Bradford, S. A., Vanderzalm, J. L., Patterson, B. M., Harris, B., Prommer, H.; Colloid release and clogging in porous media: Effects of solution ionic strength and flow velocity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 181, 161–171, 2015.
- [13] Mays, D. C., Hunt, J. R.; Hydrodynamic aspects of particle clogging in porous media. *Environmental Science and Technology*, 39(2), 577–584, 2005.
- [14] Ochi, J., Vernoux, J. F.; Permeability decrease in sandstone reservoirs by fluid injection Hydrodynamic and chemical effects. *Journal of Hydrology*, 208(3–4), 237–248, 1998.

- [15] Kaftori, D., Hetsroni, G., Banerjee S.; Particle behavior in the turbulent boundary layer. I. Motion, deposition, and entrainment. *Physics of Fluids*, 7, 1095, 1995.
- [16] Rasmuson, A., Vanness, K., Ron, C. A., Johnson, W. P.; Hydrodynamic versus Surface Interaction Impacts of Roughness in Closing the Gap between Favorable and Unfavorable Colloid Transport Conditions [Research-article]. *Environmental Science and Technology*, 53(5), 2450–2459, 2019.
- [17] Rasmuson, A., Pazmino, E., Assemi, S., Johnson, W. P.; Contribution of Nano- to Microscale Roughness to Heterogeneity: Closing the Gap between Unfavorable and Favorable Colloid Attachment Conditions. *Environmental Science and Technology*, 51(4), 2151–2160, 2017.
- [18] Torkzaban, S., Bradford, S. A.; Critical role of surface roughness on colloid retention and release in porous media. *Water Research*, 88(1), 274-284, 2016.
- [19] 上田光三郎;Nuclepore フィルターによるろ過工場操作シリーズ 10 新補版濾過, 化学工業社, 東京, p.390, 1995.

## Appendix 1 微粒子間の相互作用

### 1.1 拡散層の電位分布

帯電した平板状粒子（表面電荷密度  $\sigma$ ）が、価数  $z_i$ 、バルク濃度  $n_{i,b}$  のイオンを含む水溶液に接している系を考える．平板から水平距離  $x$  だけ離れた点電荷が持つ電荷密度  $\rho_e$  と電位  $\psi$  との関係式は、以下の Poisson 方程式で表される．

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (\text{A1.1})$$

ここで、 $\varepsilon_r$  は液体媒体の相対誘電率、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率である．  
つぎに、電気力と拡散力のつり合いを考える．

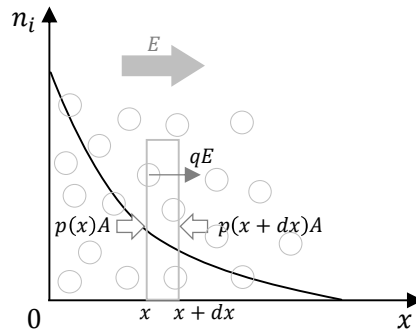


図 A1-1 電気力と拡散力の関係

図 A1-1 のように厚さ  $dx$ 、面積  $A$  の微小体積を考える．微小体積にかかる電気力は、微小体積中のイオンにかかる電気力 ( $qE$ ) の和として、

$$qE \times n(x) \times A dx \quad (\text{A1.2})$$

で表される． $n(x)$  は微小体積中のイオンの個数である．

一方、拡散力は微小体積の左右の面にかかる浸透圧差によるので、van't Hoff の式により粒子濃度と結びつけると、以下の式で表される．

$$p(x)A - p(x+dx)A = n(x)k_B T A - n(x+dx)k_B T A \quad (\text{A1.3})$$

(A1.2)式および(A1.3)式から電気力と拡散力のつり合いを考えると、

$$qEn(x)A dx + n(x)k_B T A - n(x+dx)k_B T A = 0 \quad (\text{A1.4})$$

となる．変形して以下の微分方程式が得られる．

$$\frac{dn}{dx} = n \frac{qE}{k_B T} \quad (\text{A1.5})$$

ここで、 $E = -d\psi(x)/dx$ ，バルクにおける濃度  $n_{i,b}$  のとき  $\psi(\infty) = 0$ ，位置  $x$  における濃度  $n_i$  のとき  $\psi(x) = \psi$  として変数分離で解くと，

$$\int_{n_b}^{n_{i,b}} \frac{dn}{n} = \frac{q}{k_B T} \int_{\infty}^x E dx = \frac{-q}{k_B T} \int_0^{\psi} \frac{d\psi}{dx} dx \quad (\text{A1.6})$$

となり，以下の Boltzmann 分布が得られる．ただし， $q = ze$ とした．

$$n_i = n_{i,b} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (\text{A1.7})$$

ところで，電荷密度とイオン濃度の関係は，(A1.8)式で表される．

$$\rho_e = \sum_i z_i e n_i \quad (\text{A1.8})$$

以上の式(A1.1)，式(A1.7)，式(A1.8)を組み合わせると，電解質溶液中における帯電した平板周囲の電位分布に対する Poisson–Boltzman 方程式が得られる．

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i n_{i,b} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (\text{A1.9})$$

## 1.2 Debye-Hückel 近似

いま，電位  $\psi$  が十分に小さく，

$$\left| \frac{z_i e \psi}{k_B T} \right| \ll 1 \quad (\text{A1.10})$$

が満たされる場合，

$$\exp(x) \cong 1 + x \quad (\text{A1.11})$$

より，(A1.9)式は以下のような方程式に近似される（Debye–Hückel 近似）．

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i z_i n_{i,b} \left(1 - \frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (\text{A1.12})$$



さらに電気的中性条件 ( $\sum_i e z_i n_{i,b} = 0$ ) から以下の Debye-Hückel 方程式 (Linearized Poisson-Boltzmann 方程式) が得られる.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \quad (\text{A1.13})$$

ここで,  $\kappa$  は次式で定義される Debye-Hückel のパラメタであり, その逆数 ( $1/\kappa$ ) は電気二重層の厚さ (Debye 長) を示す.

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2 e^2 n_i}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} = \sqrt{\frac{2I_C N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad (\text{A1.14})$$

(A1.13)式において, 境界条件を,  $x \rightarrow 0$  のとき  $\psi \rightarrow \psi_0$ ,  $x \rightarrow \infty$  のとき  $d\psi/dx = 0$ , として解くことで, 拡散層の電位分布を示す式が得られる.

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{A1.15})$$

### 1.3 帯電した平行平板間の静電相互作用

電解質溶液中に 2 枚の平行平板が距離  $h$  隔てて相互作用する場合を考える (図 A1-2).

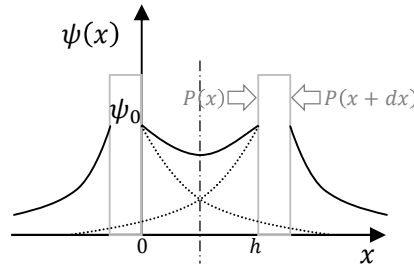


図 A1-2 2 枚の平衡平板間の電位分布の模式図 (一定表面電位)

任意の微小要素 ( $x, x + dx$ ) において, 内部のイオンに作用する電気力と, イオンの重なり合いによる両端からの浸透圧のつりあいから,

$$p(x)A - p(x + dx)A + \rho_e E A dx = 0 \quad (\text{A1.16})$$

が成り立つ.  $E = -d\psi(x)/dx$ より

$$\frac{dp}{dx} + \rho_e \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad (\text{A1.17})$$

(A1.1)式を代入すると

$$\frac{dp}{dx} - \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad (\text{A1.18})$$

となる．この式は，電位 $\psi$ と圧力の関係を示し，平板間と周囲のイオン濃度の差が増大すると圧力は増大する．

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad (\text{A1.19})$$

であるから，(A1.18)式は

$$\frac{d}{dx} \left( p - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right) = 0 \quad (\text{A1.20})$$

となり，(A1.20)式が成り立つには，

$$p - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \text{const} \quad (\text{A1.21})$$

ここで，図形の対称性に注意すれば， $x = h/2$  において

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=h/2} = 0 \quad (\text{A1.22})$$

となるので，中点において一定の値が得られることになる．

$$p_{h/2} = \text{const} \quad (\text{A1.23})$$

電位 $\psi$ が十分に小さい場合，(A1.18)式に(A1.12)式を代入すると，(A1.24)式になる．

$$\frac{dp}{dx} - \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \psi \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad (\text{A1.24})$$

いま， $x = \infty$  のとき  $p(\infty) = p_0$  かつ  $\psi(\infty) = 0$ ， $x = h/2$  のとき  $p = p_{h/2}$  かつ  $\psi = \psi_{h/2}$  として，無限遠から平板間距離  $h$  まで近づけた時の圧力と電位まで積分すると，

$$\int_{p_0}^{p_{h/2}} dp = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \int_0^{\psi_{h/2}} \psi d\psi \quad (\text{A1.25})$$

となり，単位面積あたりの平板間の反発力が得られる．

$$F_R = p_{h/2} - p_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \psi_{h/2}^2 \quad (\text{A1.26})$$

(A1.13)式は，定数係数の二階の線形常微分方程式であるから，以下の一般解が得られる．

$$\psi = A \exp(\kappa x) + B \exp(-\kappa x) \quad (\text{A1.27})$$

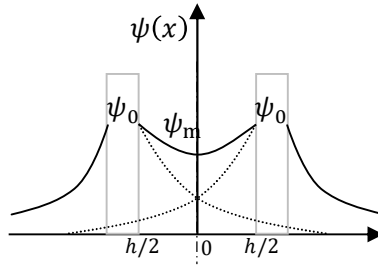


図 A1-3 2 枚の平衡平板間の電位分布の重なり合い

図 A1-3 のように座標をとり， $x = h/2$  で  $\psi = \psi_0$ ， $x = -h/2$  で  $\psi = \psi_0$  の境界条件で (A1.13)式を解くと，

$$\psi_0 = A \exp(\kappa h/2) + B \exp(-\kappa h/2) \quad (\text{A1.28})$$

$$\psi_0 = A \exp(-\kappa h/2) + B \exp(\kappa h/2) \quad (\text{A1.29})$$

となる．恒等的に成り立つには  $A = B$  であるから，

$$A = B = \frac{\psi_0}{\exp(-\kappa h/2) + \exp(\kappa h/2)} \quad (\text{A1.30})$$

となる．よって，

$$\psi(x) = \frac{\exp(\kappa x) + \exp(-\kappa x)}{\exp(-\kappa h/2) + \exp(\kappa h/2)} \psi_0 = \frac{\cosh(\kappa x)}{\cosh(\kappa h/2)} \psi_0 \quad (\text{A1.31})$$

となる． $x = 0$ とおけば，平板間の midpoint での電位が得られる．

$$\psi_m = \psi(0) = \frac{\psi_0}{\cosh(\kappa h/2)} \quad (\text{A1.32})$$

いま,  $\psi_m = \psi_{h/2}$  であるから, (A1.32)式を(A1.26)式に代入すれば, 低電位における平行平板間の静電反発力を表す式が得られる.

$$F_R = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \psi_0^2}{2 \cosh^2(\kappa h/2)} \quad (\text{A1.33})$$

## 1.4 Derjaguin 近似

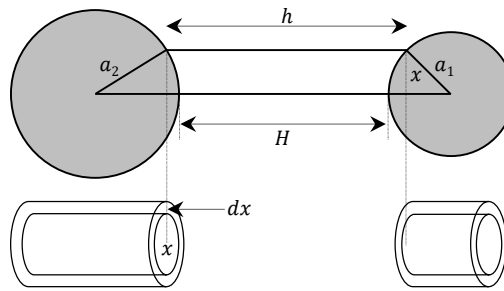


図 A1-4 2つの球粒子間の Derjaguin 近似の模式図

図 A1-4 のように, 表面間距離  $H$  で向き合っている半径  $a_1$  と半径  $a_2$  の2つの球粒子が同一の場合 ( $a_1 = a_2 = a$ ), 粒子間にはたらく反発力  $F_{sp}$  は, 円筒微小要素間の反発力  $F_R$  を足し合わせることで以下のように書ける.

$$F_{sp} = \int_0^a 2\pi x F_R dx \quad (\text{A1.34})$$

ここで,

$$\frac{h-H}{2} = a - \sqrt{a^2 - x^2} \quad (\text{A1.35})$$

より,

$$dh = \frac{2x dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} \quad (\text{A1.36})$$

$a^2 \gg x^2$  と近似できれば

$$dh = \frac{2x dx}{a} \quad (\text{A1.37})$$

となり,

$$F_{sp} = \pi a \int_H^\infty F_R dh \quad (\text{A1.38})$$

と書ける.

(A1.33)式を代入すると,

$$\begin{aligned} F_{sp} &= \frac{\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \psi_0^2}{2} \int_H^\infty \frac{1}{\cosh^2(\kappa h/2)} dh = \frac{\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa^2 \psi_0^2}{2} \frac{2}{\kappa} [\tanh(\kappa h/2)]_H^\infty \\ &= \pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 (1 - \tanh(\kappa H/2)) \end{aligned} \quad (\text{A1.39})$$

となる.

静電ポテンシャル  $\Phi_R$  は  $F_{sp}$  をさらに積分して得られ,

$$\begin{aligned} \Phi_R &= \int_H^\infty F_{sp} dH = \pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 \int_H^\infty (1 - \tanh(\kappa H/2)) dH \\ &= \pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 \int_H^\infty 2 \left( \frac{\exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \right) dH \\ &= \pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_0^2 \int_H^\infty \frac{2}{-\kappa} \left( \frac{-\kappa \exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \right) dH \\ &= -2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 [\ln(1 + \exp(-\kappa H))]_H^\infty \\ &= 2\pi a \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H)] \end{aligned} \quad (\text{A1.40})$$

となる. これが, 低電位における同一球粒子間の静電ポテンシャルエネルギーを表す式である.

表面電位  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  を持つ半径  $a_1$ ,  $a_2$  の異なる 2 粒子間の静電ポテンシャルエネルギーは, HHF (Hogg-Hearly-Fuerstenau) 式として知られている(A1.41)式で表わされる.

$$\Phi_R = \frac{\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \left\{ 2\psi_1 \psi_2 \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln[1 - \exp(-2\kappa H)] \right\} \quad (\text{A1.41})$$

## 1.5 立体斥力

高分子が粒子表面に付着や吸着し、高分子の存在により粒子間に斥力が生じると、溶液中の粒子が分散安定化することがある．図 A1-5 に示されるような、高分子ブラシ間の相互作用については、Alexander-de Gennes のスケーリング理論から、圧力についての式が導かれている．

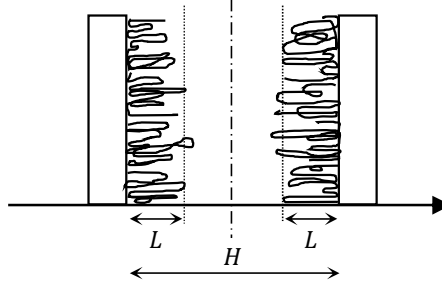


図 A1-5 立体相互作用の模式図

高分子吸着層の厚さ  $L$  と表面間距離  $H$  が  $H < 2L$  であるとき、立体斥力  $P_D$  は、(A1.42) 式で表される．

$$P_D = \frac{k_B T}{s^3} \left[ \left( \frac{2L}{H} \right)^{\frac{9}{4}} - \left( \frac{H}{2L} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad \text{for } H < 2L \quad (\text{A1.42})$$

この式において、 $s$  はグラフトした鎖の間の平均距離であり、表面被覆率  $\Gamma$  と  $\Gamma = 1/s^2$  の関係にある．右辺第 1 項は浸透圧項、第 2 項は弾性項である．ここには、(1) ブラシの端部はグラフトされていること、(2) 高分子ブラシに浸透性はないこと、(3) ブラシの体積分率は一樣であることの 3 つの重要な仮定が含まれている．

球対称の粒子同士における相互作用力  $F_D$  は、

$$F_D = \pi a \frac{8k_B T L}{35s^3} \left[ 7 \left( \frac{2L}{H} \right)^{\frac{5}{4}} + 5 \left( \frac{H}{2L} \right)^{\frac{7}{4}} - 12 \right] \quad (\text{A1.43})$$

であり、さらに積分して相互作用ポテンシャルを求めると、

$$\Phi_{STR} = \int_H^{2L} F_D dH = -\pi a \frac{16k_B T L^2}{35s^3} \left[ -28 \left( \frac{2L}{H} \right)^{\frac{1}{4}} + \frac{20}{11} \left( \frac{H}{2L} \right)^{\frac{11}{4}} - 12 \left( \frac{H}{2L} \right) + \frac{420}{11} \right] \quad (\text{A1.44})$$

となる．

一方, 高分子ブラシで被覆された表面と被覆されていない表面間においても Alexander–de Gennes の式は適用できることが示されており, O’Shea ら (1993) は(A1.42)式において  $2L \rightarrow L$  に置き換え, さらに  $1/2$  することで非対称系における相互作用力  $P_{D,asymm}$  を導いている (A1.45).

$$P_{D,asymm} = \frac{k_B T}{2s^3} \left[ \left( \frac{L}{H} \right)^{\frac{9}{4}} - \left( \frac{H}{2} \right)^{\frac{3}{4}} \right] \quad (\text{A1.45})$$

いま, 図 A1-6 のような平板と球粒子間の相互作用を考えると, Derjaguin 近似によってその相互作用力は(A1.46)式のように表される.

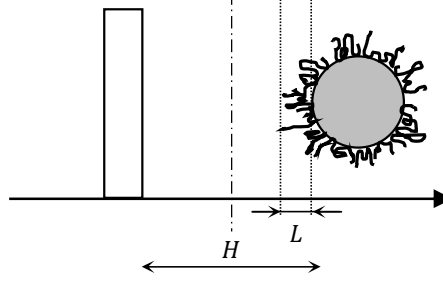


図 A1-6 立体相互作用の模式図 (平板–球粒子)

$$F_{D,asymm} = 2\pi a \frac{8k_B T L}{35s^3} \left[ 7 \left( \frac{L}{H} \right)^{\frac{5}{4}} + 5 \left( \frac{H}{L} \right)^{\frac{7}{4}} - 12 \right] \quad (\text{A1.46})$$

先ほどと同様に, さらに積分して相互作用ポテンシャルを求めると,

$$\begin{aligned} \Phi_{STR,asymm} &= \int_H^L F_{D,asymm} dH \\ &= -2\pi a \frac{2k_B T L^2}{35s^3} \left[ -28 \left( \frac{L}{H} \right)^{\frac{1}{4}} + \frac{20}{11} \left( \frac{H}{L} \right)^{\frac{11}{4}} - 12 \left( \frac{H}{L} \right) + \frac{420}{11} \right] \end{aligned} \quad (\text{A1.47})$$

となる.

## 1.6 微粒子間の相互作用

微粒子間に働く主要な相互作用は、van der Waals 相互作用，静電相互作用，立体相互作用が挙げられる．

半径  $a$  の粒子間の引力ポテンシャルエネルギーは，物質の Hamaker 定数  $A$  に比例し，2 粒子の表面間距離に反比例する．粒子間距離が小さい ( $H \ll 2a$ ) 時，van der Waals 相互作用は以下の式で表される．

$$\Phi_{vdW} = -\frac{Aa}{12H} \quad (\text{A1.48})$$

また，半径  $a_1, a_2$  の異なる 2 粒子間にはたらく引力ポテンシャルエネルギーは，表面間距離が小さい ( $H \ll a_1, a_2$ ) 場合，以下の式で表される．

$$\Phi_{vdW} = -\frac{A}{6} \left( \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \right) \frac{1}{H} \quad (\text{A1.49})$$

(A1.40)式または(A1.41)式，(A1.44)式または(A1.47)式，(A1.48)式または(A1.49)式の和をとれば，静電相互作用，立体相互作用，van der Waals 相互作用を考慮した粒子間相互作用のポテンシャルエネルギーを見積もることができる．

$$\Phi_{Total} = \Phi_{vdW} + \Phi_R + \Phi_{STR} \quad (\text{A1.50})$$

とくに，van der Waals 相互作用と静電相互作用の和 ( $\Phi_{vdW} + \Phi_R$ ) は DLVO 理論の基礎として知られている．



## 参考文献

- [1] Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R.; Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, 1997.
- [2] Masliyah, J. H., Bhattacharjee, S.; Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena, Wiley-Interscience, 2006.
- [3] Ohshima, H.; Theory of colloid and interfacial electric phenomena, Academic Press, 2006.
- [4] 足立・岩田編. 土のコロイド現象. 学会出版センター, 2003.
- [5] 小林幹佳, 杉本卓也, 山田健太, パムチエンダック, 本荘雄太. 土壌と界面電気現象 3. 界面導電現象とその応用. 日本土壌肥料科学雑誌, 第 85 巻, 第 3 号, pp.250-257, 2014.
- [6] de Gennes, P. G.; Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules*, 13(5), 1069–1075, 1980.
- [7] Block, S. & Helm, C. A.; Measurement of long-ranged steric forces between polyelectrolyte layers physisorbed from 1 M NaCl. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 76(3), 1–4, 2007.
- [8] Block, S. & Helm, C. A.; Conformation of poly(styrene sulfonate) layers physisorbed from high salt solution studied by force measurements on two different length scales. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(31), 9318–9327, 2008.
- [9] O'Shea, S. J., Welland, M. E., Rayment, T.; An Atomic Force Microscope Study of Grafted Polymers on Mica. *Langmuir*, 9(7), 1826-1835, 1993.
- [10] Butt, H. J., Cappella, B., Kappl, M.; Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59, 1–152, 2005.

## Appendix 2 コロイド輸送

### 2.1 多孔質体中の溶質の輸送過程

多孔質体中の液相における溶質の移動（溶質フラックス： $J_s$ ）は、おもに3つの異なる輸送過程によって表現される．

$$J_s = J_c + J_d + J_h \quad (\text{A2.1})$$

ここで、 $J_c$ は移流（対流）、 $J_d$ は拡散、 $J_h$ 流体力学的分散のフラックスを示す．

#### 2.1.1 質量保存則

実際の現象では、移動の際に固体への収着(sorption)や吸着(adsorption)、脱着(desorption)といった収着分配が起こり、移動は遅延される．微小要素内における全溶質濃度（ $C_{Total}$  [ML<sup>-3</sup>]）の時間変化は、移動距離に対する溶質フラックスの低下と、供給や吸い込みによる溶質濃度の増減（流出入項： $S$  [ML<sup>-3</sup>T<sup>-1</sup>]）によって以下の保存則が成り立つ．

$$\frac{\partial C_{Total}}{\partial t} = -\frac{\partial J_s}{\partial x} - S \quad (\text{A2.2})$$

全溶質濃度は、単位体積あたりの質量で表される液相の溶質濃度（ $c$  [ML<sup>-3</sup>]）と、単位質量あたりの質量で表される固相の溶質濃度（ $s$  [MM<sup>-3</sup>]）から成り立つ． $c$ に多孔体の体積含水率（ $\theta_w$  [L<sup>3</sup>L<sup>-3</sup>]）、 $s$ に多孔体の乾燥密度（ $\rho_b$  [ML<sup>-3</sup>]）をそれぞれ掛けることで、これらの濃度を単位体積あたりの質量単位に換算できる、

$$C_{total} = \theta_w c + \rho_b s \quad (\text{A2.3})$$

#### 2.1.2 移流（対流）：Advection

移流は、ダルシーの法則に基づき、流体のフラックス（ $J_w$ ）による平均流速で溶質が輸送される現象である．移流フラックスは以下ようになる．

$$J_c \left[ \frac{M}{L^2 T} \right] = J_w \left[ \frac{L^3}{L^2 T} \right] \cdot c \left[ \frac{M}{L^3} \right] \quad (\text{A2.4})$$

輸送現象が移流のみで生じる場合、すべての溶質分子は移流による平均流速（ダルシー流速）と同じ速度で移動する．しかし、多孔質体カラム内の飽和流れを仮定した場合、流体の移動は多孔質体の間隙に限られるため、流体が通過する断面積は小さくなる．したがって平均間隙流速（ $v$ ）は、間隙の断面積の関数としてあらわされ、観測されるダルシー流速よりも早くなる．

$$v = \frac{J_w}{\theta_w} \quad (\text{A2.5})$$

### 2.1.3 拡散 : Diffusion

拡散は溶質分子のブラウン運動を推進力として、高い濃度から低い濃度への溶質の移動である。濃度勾配に対する溶質の拡散現象は、次の Fick の法則で表現される。

$$J_d = -D_l^w \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{A2.6})$$

ここで、 $D_l^w$  は自由水における拡散係数であり、 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  もしくは  $1 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$  のオーダーで得られる。多孔質体中では、自由水が存在する断面積は減少し、流路は屈曲しているため、実際の拡散係数は小さくなる。断面積の減少は、体積含水率と拡散係数の積で表される。また屈曲度は、体積含水率で変化する屈曲率 ( $\tau_l$  [-]) と拡散係数との積によって表現する。屈曲率は(A2.7)式で示される (Millington and Quirk 1961)。

$$\tau_l(\theta) = \frac{\theta_w^{7/3}}{\theta_s^2} \quad (\text{A2.7})$$

以上により、多孔質体中における拡散フラックスは(A2.8)式のようにあらわすことができる。

$$J_d = -\theta_w \tau_l(\theta) D_l^w \frac{\partial c}{\partial x} = -\theta_w D_l^s \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{A2.8})$$

ここで  $D_l^s$  は多孔質体中における拡散係数である。

### 2.1.4 流体力学的分散 : Hydrodynamic Dispersion

流体力学的な分散は、多孔質体の構造に起因して生じる分散現象であり、主に以下の3つのメカニズムによって生じ、その影響は拡散よりもはるかに大きい。

- (1) 多孔質体の粒径の違いによる平均流速の変化 (Poiseuille's の法則)
- (2) 流路長の違い
- (3) 間隙の流路が結合する地点での混合

流体力学的分散現象は、Fick の法則によって以下のように表現されている。

$$J_h = -\theta_w D_{lh} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{A2.9})$$

流体力学的拡散係数 ( $D_{lh}$  [ $\text{L}^2 \text{T}^{-1}$ ]) は、平均間隙流速 ( $v$ ) に比例することが実験的に示されている (Bresler 1973)。

$$D_{lh} = \lambda v \quad (\text{A2.10})$$

ここで、比例定数の  $\lambda$  は分散長 (dispersivity [L]) として知られ、間隙径の分布や観測スケールに影響を受ける。

### 2.1.5 溶質フラックス

(A2.1)式において、これまで議論した各項の式を代入すると、溶質フラックスの式は以下ようになる。

$$J_s = J_w c - \theta_w D_l^s \frac{\partial c}{\partial x} - \theta_w D_{lh} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{A2.11})$$

拡散係数と分散係数を有効拡散係数(  $D_e$  [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ])として1つの係数でまとめると

$$D_e = D_l^s + D_{lh} \quad (\text{A2.12})$$

となり、(A2.11)式は(A2.13)式のように書ける。

$$J_s = J_w c - \theta_w D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{A2.13})$$

## 2.2 移流分散方程式

フラックスと質量保存則を用いて溶質の輸送方程式を得るために、(A2.3)式と(A2.13)式を(A2.2)式に代入すると、

$$\frac{\partial(\theta_w c + \rho_b s)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( J_w c - \theta_w D_e \frac{\partial c}{\partial x} \right) - S \quad (\text{A2.14})$$

となる。

吸着や供給／吸い込みがないと仮定すると、(A2.14)式は以下となる。

$$\frac{\partial(\theta_w c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta_w D_e \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial(J_w c)}{\partial x} \quad (\text{A2.15})$$

各項の単位は $[\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}]$ である。右辺第1項は分散、右辺第2項は移流を示す。

定常流の場合  $J_w$  と  $\theta_w$  は一定であり、この時  $D_e$  もまた一定となる ( $D_e$  は  $v$  に比例し、 $v$  は一定の  $J_w$  と  $\theta_w$  に対して一定であるから)。 $\theta_w$  と  $D_e$  を導関数の外に出すと

$$\theta_w \frac{\partial c}{\partial t} = \theta_w D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - J_w \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{A2.16})$$

となる.

(A2.16)式の両辺を  $\theta_w$  で除し, ((A2.5)式を代入すると以下の移流分散方程式が得られる.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{A2.17})$$

## 2.3 移流分散方程式の解析解

均一な多孔質体中における定常流れにおいて, (A2.17)式は表 A2.1 の境界条件で解析的に解くことができる.

表 A2.1 境界条件

Name	Example
Dirichlet	$c(0, t) = c_0(t)$
Neumann	$\frac{\partial c(\infty, t)}{\partial x} = 0$
Cauchy	$J_w c(0, t) - \theta_w D_e \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} = J_w c_0(t)$

飽和条件における溶質移動の場合, Dirichlet 境界条件および Neumann 境界条件を設定し, 初期条件

$$c(x, 0) = 0 \quad (\text{A2.18})$$

のもとで(A2.17)式を解くと, (A2.19)式が得られる.

$$c(x, t) = c_0 \left[ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{4D_e t}} \right) - \frac{1}{2} \exp \left( \frac{vx}{D_e} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x + vt}{\sqrt{4D_e t}} \right) \right] \quad (\text{A2.19})$$

## 2.4 移流分散沈着方程式

多孔質体中におけるコロイドの輸送現象においては, 前項で無視した供給や吸い込みによる溶質濃度の増減 (流出入項:  $S$  [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ]) や固相の溶質濃度 ( $s$  [ $\text{MM}^{-3}$ ]) の時間変化をどのように記述するかが重要となる. いま, 定移動距離:  $x(\text{m})$ , 時間:  $t(\text{s})$ におけるコロイド粒

子の数濃度： $C(\text{m}^{-3})$ の変化として、以下の移流分散方程式を考える。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial C}{\partial x} - f \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (\text{A2.20})$$

ここで、 $D_h$ ：流体力学的分散係数( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )、 $v_p$ ：平均間隙流速( $\text{ms}^{-1}$ )、 $f$ ：単位間隙体積あたりの多孔質体の比表面積( $\text{m}^2\text{m}^{-3}$ )  $C_s$  は多孔質体表面に沈着した微粒子の個数濃度( $\text{m}^{-2}$ )である。右辺第一項はコロイドの分散、第二項は移流、第3項は沈着現象をそれぞれ表現している。Kuhnen ら[5]は表面に沈着した粒子濃度について以下の式を提案している。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = [k_{pc}B(\theta) + k_{pp}\theta]C \quad (\text{A2.21})$$

ここで、 $k_{pc}$  は多孔質体に対する粒子の沈着速定数、 $k_{pp}$  は多孔質体表面にすでに沈着した粒子に対する粒子の沈着速度定数を示す。 $\theta$  は粒子による多孔質体の表面被覆率、 $B(\theta)$  は動的ブロッキング関数である。右辺第2項は粒子の多層沈着をあらわす。

動的ブロッキング関数にはラングミュア吸着(LA)モデルと Random Sequential 吸着モデル(RSA)の2つがあり、ここではラングミュア吸着(LA)モデルを示す。

$$B(\theta) = 1 - \beta\theta \quad (\text{A2.22})$$

$\beta$  はブロッキングパラメータと呼ばれ、コレクター粒子の最大被覆率 ( $\theta_{max}$ ) の逆数である。表面被覆率の変化は、微粒子の半径を  $a_p$  として、以下の式で表される。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{pc}B(\theta)\pi a_p^2 C \quad (\text{A2.23})$$

粒子の沈着速度定数  $k_{pc}$  と  $k_{pp}$  は、急速沈着速度定数  $k^f$  を用いて、

$$k_{pc} = k^f \alpha_{pc} \quad (\text{A2.24})$$

$$k_{pp} = k^f \alpha_{pp} \quad (\text{A2.25})$$

となる。 $\alpha_{pc}$  と  $\alpha_{pp}$  はそれぞれ多孔質体～粒子間、および粒子～粒子間に対する付着効率である。

流体力学的分散係数は  $D_h = D_\infty/\tau + \alpha_L v_p$  であり、拡散パラメーター： $\alpha_L(\text{m})$ はトレーサーによる Breakthrough curve から実験的に求められる。 $D_\infty$  はブラウン運動によるコロイドの拡散係数 ( $k_B T/6\pi a_p \mu$ )、 $\tau$  は屈曲率である。単位間隙体積あたりの多孔質体の比表面積は、コレクター粒子の間隙率： $\varepsilon$  とコレクター粒子の半径： $a_p$  から  $f = 3(1 - \varepsilon)/\varepsilon a_c$  となる。

$k^f$  は見かけの流速： $U$  と、単一コレクターの捕捉効率： $\eta$  により  $k^f = \eta U/4$  の関係がある。単一コレクターの捕捉効率： $\eta$  は、静電相互作用がない条件下で、コレクター粒子の投影面積を

通過するコロイドのうちコレクター粒子に接触する割合を示し、Tukifemji and Elimelech の相関式 (TE 式) から求めることができる。これは、コレクター粒子周りの流れ場を記述する Happel のセルモデルを使用し、粒子の輸送 (拡散: diffusion, 阻止: interception, 重力沈降: sedimentation) による粒子の輸送を考慮して得られた式である[6]。式中では、流体力学的相互作用と van der Waals 引力は考慮されているが、静電相互作用などの他の相互作用は考慮されていない。以下に TE 式を示す。

$$\eta = 2.4A_S^{\frac{1}{3}}N_R^{-0.081}N_{Pe}^{-0.715}N_{vdW}^{-0.052} + 0.55A_SN_R^{1.675}N_A^{0.125} + 0.22N_R^{-0.24}N_G^{1.11}N_{vdW}^{0.053} \quad (\text{A2.26})$$

(5.7) 式中の無次元パラメータは以下より得られる。

$$A_S = \frac{2(1 - \gamma^5)}{2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6} \quad (\text{A2.27})$$

$$\gamma = (1 - \epsilon)^{1/3} \quad (\text{A2.28})$$

$$N_R = \frac{a_p}{a_c} \quad (\text{A2.29})$$

$$N_{Pe} = \frac{2Ua_c \cdot 6\pi a_p \mu}{k_B T} \quad (\text{A2.30})$$

$$AN_{vdW} = \frac{A}{k_B T} \quad (\text{A2.31})$$

$$N_A = \frac{A}{12\pi\mu a_p^2 U} \quad (\text{A2.32})$$

$$N_G = \frac{2a_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{9\mu U} \quad (\text{A2.33})$$

ここで、 $A$  はハマカー定数、 $g$  は重力加速度、 $\rho_p$  は粒子の密度、 $\rho_f$  は流体の密度である。

カラム通液実験においては、未知のパラメータ ( $\alpha_{pc}$ ,  $\alpha_{pp}$ ,  $\beta$ ) を設定し、(A2.20)式から (A2.25)式を以下の境界条件および初期条件で解くことにより、コロイド粒子の沈着を考慮した Breakthrough curve を記述することができる。

境界条件は,

$$C = C_0 \text{ at } x = 0 \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \text{ at } x = L \quad (5.11)$$

であり, 初期条件は,

$$C = 0 \text{ for } 0 \leq x \leq L \text{ at } t \leq 0 \quad (5.12)$$

$$\theta = 0 \text{ for } 0 \leq x \leq L \text{ at } t \leq 0 \quad (5.13)$$

である.

#### 参考文献

- 1) Radcliffe, D. E., Simunek, J.; SOIL PHYSICS with HYDRUS, CRC Press, 2010.
- 2) Spits, K. and Moreno, J. 岡山地下水研究会訳：実務者のための地下水環境モデリング．技法堂出版，2003．
- 3) 長崎晋也．§7.1 コロイド現象と水文移動現象．足立泰久・岩田進午編，土のコロイド現象．学会出版センター，2003．
- 4) 土壌・地下水汚染の調査・予測・対策，社団法人地盤工学会，2002．
- 5) Kuhn, F., Barmettler, K., Bhattacharjee, S., Elimelech, M. & Kretzschmar, R.; Transport of iron oxide colloids in packed quartz sand media: Monolayer and multilayer deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231(1), 32–41, 2000.
- 6) Tufenkji, N. & Elimelech, M.; Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science and Technology*, 38(2), 529–536, 2004.



## 謝辞

1999年の3月、筑波大学の生物資源学類を卒業してから21年が経ちました。その後ご紹介頂いた九州大学の大学院へ進み、五洋建設に就職し、現在に至っています。ある時、飯田橋の居酒屋で当時の上司から「興味ある？」と言われたことがきっかけで、幸運にも会社から大学で勉強する機会を頂きました。当時は環境事業の部署で、土壤汚染や廃棄物に対する調査や対策に関わる業務に携わり、調査における汚染物質の拡散予測、対策における汚染拡散の制御や水処理といった課題の中で、力不足を感じながらも対応していたことを思い出します。仕事柄、様々な環境材料や土木材料の紹介を受けますが、そのたびに学生時代の不勉強さに後ろめたさが拭えない日々を過ごしていました。

そういった中、今回博士課程で学ぶ恩恵に預かり、気持ちばかり先行してしまったようで、最低限の成果が得られているかは、はなはだ疑問となるところです。しかし、様々な方々の支援やご厚意により、このようなかたちで博士論文をまとめることができたことに、深く感謝しております。

指導教員の小林幹佳准教授には、学類生の頃大変お世話になり、まさか社会人になり博士課程でご指導頂くことになるとは夢にも思いませんでした。当時と変わらず腰の重い私に対し、的確なアドバイスをタイミングよく下さいました。また、環境コロイド界面工学研究室の博士課程としてはあまりにも浅学な私に対し、状況をご配慮頂きながら根気強く見守って頂きました。研究内容の発表やゼミなど、昔と変わらず聞いて面白い進め方をされるのですが、中でも印象に残ったのは流れの科学の授業、もとい、稽古でした。博士論文を書く最後の最後で、「そういえば粘性項って…」とノートを開いていました。四十路にも効果的な稽古、その他のゼミなど含めてこの3年間は貴重な財産になると思います。

足立泰久教授には、学類生の時に指導教官としてご指導頂き、再度お世話になることになりました。この研究室で学び、その後の進路や就職に際し多大な影響を受けたことは、こうして博士課程で研究室へ戻る機会が得られたことから間違いありません。当時、研究に必要な授業を受けずに研究室の門を叩きましたが、快く受け入れて下さった上に、1対1で講義を受ける贅沢を味わいました。そのときのノートは今でも現役で、この度の研究もふたたび見返しながら進めて行くことができました。

石井敦教授には、大変お忙しいなか論文の審査をご快諾頂きました。論文全体の主張に矛盾がないか、客観的かつ広い視点からの的確なご指摘を頂きました。構成を少しずつ練り直しながら、より理解されやすい文章になるよう修正に努めました。最終稿をもって、ご厚意に応えられていることを望みます。

山下祐司助教には、公私の生活を含め、日頃から進捗を気にかけて頂きました。実験室の使用について、私のガサツな点には目をつぶって頂き、機器のトラブル対応や研究への影響などについても、細やかに気を配って頂きました。進捗報告や審査の段階では、的確なご指

摘を頂くことで、推敲を重ねることができました。

社会人博士課程の OB の大森さんには、事あるごとに様々な励ましの言葉を頂きました。研究に必要な分析に快く対応して頂き本当に助かりました。研究室では、年の離れた同級生の山口さんをはじめ、この研究室に関わる優秀な学生の方々との交流はかけがえのないものになりました。何ととっても、短い期間で急成長する若い方々の姿に刺激を受けながら 3 年間過ごせたことは幸運です。心より感謝いたします。

無事過程を修了したら、五洋建設での業務の日々に戻ります。環境事業部のころよりお世話になり、大学へ通うきっかけを作ってくださった中村さん、古野さん、植田さん、大学へ通うこととなり技術研究所へ受け入れて下さった関本さん、林さん、山田さん、直属の上司としていろいろとご迷惑をおかけしながらも暖かく見守って頂いた熊谷さん、上野さん、そして何より、業務の対応が難しくなり仕事を押し付けて大学に通っていたにもかかわらず、文句も言わず対応してくれた地盤チームの皆さんに深く感謝の意を表したいと思います。また大学への手続や生活で気を配ってくださった前事務長の有賀さん、現事務長の坂本さんにも大変お世話になりました。

最後になりましたが、勉強が苦手なのは血筋のせいと日頃悪態をついておりますが、かなり無理をしても壊れない頑丈な体に育ててくれた両親に感謝します。ありがとう。

2020 年 1 月

## 本研究に関する業績

### ■ 投稿論文（査読あり）

柳橋 寛一, 小林 幹佳 (2017) 焼却施設解体時の除染排水に適用した水処理システムによる有害物質の除去特性. 水環境学会誌 40(3), 145-152.

Tomokazu Yanagibashi, Motoyoshi Kobayashi, Keisuke Omori (2019) Application of Poly- $\gamma$ -Glutamic Acid Flocculant to Flocculation-Sedimentation Treatment of Ultrafine Cement Suspension. Water 11(9), 1748.

### ■ 参考論文（査読あり）

柳橋 寛一, 田中 裕一, 堤 彩人, 松村 聡, 水谷 崇亮, 森川 嘉之 (2017) 短繊維・製鋼スラグ混合土の配合条件が一軸圧縮による変形挙動に及ぼす影響. 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.73, No.2, I\_336-I\_341.

### ■ 発明（特許）

特許申請：出願番号；2019-195449，発明の名称；セメント濁水の浄化方法およびセメント濁水の浄化システム，出願日；2019年10月28日。